

Impedanzspektrometrische Untersuchungen
der Passivschicht auf Aluminium und Eisen
in einem Schmelzelektrolyten

von

John K.S. Azuma

aus

Ghana

Diss
Belangen
1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0041

Impedanzspektrometrische Untersuchungen der Passivschicht auf Aluminium und Eisen in einem Schmelzelektrolyten

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

John K.S. Azuma

aus

Ghana

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 84

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. H. Göhr

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes.

Diese Arbeit wurde in der Abteilung Elektrochemie des Institutes für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von April 1980 bis August 1984 angefertigt.

Herrn Professor Dr. Hermann Göhr danke ich für das interessante Thema, für zahlreiche klärende Gespräche und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe danke ich für interessante Diskussionen.

Frau R. Dertwinkel bedanke ich mich für die Reinzeichnung der Abbildungen.

Dem DAAD bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

I N H A L T

1.	Zusammenfassung	1
2.	Einleitung	4

MESS - UND AUSWERTMETHODEN

3.	Angewendete elektrochemische Meßmethoden	7
3.1.	Impedanzmessungen als spezielle instationäre Methode	7
3.2.	Prinzip der Impedanzmethode	9
3.3.	Elektronische Impedanzmeßanlage	11
3.4.	Meßgenauigkeit und Meßfehler der Impedanzmessungen	13
3.5.	Interpolation der Impedanzspektren bei zeitabhängigem Elektrodenzustand	15
4.	Prinzip der Auswertung von Impedanzspektren	18
4.1.	Simulation der Impedanzspektren	19
4.2.	Passivschicht-Impedanz nach dem Modell von Young	21
4.3.	Darstellung der berechneten Spektren	26
5.	Die elektrochemische Meßzelle, Elektroden und Schmelzen	27
5.1.	Anforderung an der Zelle	27
5.2.	Beschreibung der Zelle	27
5.3.	Elektroden	29
5.4.	Die als Elektrolyt verwendete Nitratschmelze	30
5.5.	Vorbereitung der Zelle zum Messen	30

UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM

6.	Messungen an Aluminium	32
6.1.	Potentiodynamisches Verhalten	34
6.2.	Impedanzspektren stromlos und bei anodischer Polarisation in Stufen	34

6.3.	Impedanzspektren bei kathodischer Polarisation in Stufen	37
6.4.	Impedanzspektren bei alternierender Polarisation	37
6.5.	Langzeitverhalten bei konstanter anodischer Polarisation	40
7.	Ermittlung der Parameter an Aluminium	48
7.1.	Ersatzschaltungen zur Auswertung der Impedanzspektren	48
7.2.	Einfluß einzelner Impedanzelemente auf den Verlauf der Spektren	52
7.3.	Auswertung bei Polarisation in Stufen	56
7.4.	Auswertung bei alternierender Polarisation	57
7.5.	Auswertung des Langzeitverhaltens	62
8.	Diskussion der Ergebnisse an Aluminium	66
8.1.	Ermittlung und Diskussion von Eigenschaften der Passivschicht	66
8.2.	Faraday-Impedanz	80

UNTERSUCHUNGEN AN EISEN

9.	Messungen an Eisen	91
9.1.	Potentiodynamisches Verhalten	91
9.2.	Impedanzspektren	91
10.	Ermittlung der Parameter an Eisen	96
10.1.	Ersatzschaltung zur Auswertung der Impedanzspektren	96
10.2.	Auswertung der Spektren	98
11.	Diskussion der Ergebnisse an Eisen	103
11.1.	Eigenschaften der Passivschicht	103
11.2.	Faraday-Impedanz	109

12.	Vergleich der Ergebnisse an Aluminium und Eisen	117
12.1.	Passivschicht-Eigenschaften von Aluminium und Eisen in Nitratschmelze	117
12.2.	Faraday-Impedanz von passivem Aluminium und passivem Eisen in Nitratschmelze	118
	Symboolliste	120
	Literatur-Zitate	122

1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften von passivem Aluminium und passivem Eisen in Nitratschmelze (30 mol% LiNO_3 , 17 mol% NaNO_3 und 53 mol% KNO_3) bei 170°C mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und anderer elektrochemischer Methoden untersucht. Die gemessenen Impedanzspektren werden durch Computer-Simulation geeigneter Ersatzschaltungen, die aus einer Verknüpfung von Impedanz-elementen bestehen, ausgewertet. Man kann diesen Elementen Teilschritte der Elektrodenprozesse zuordnen und so Aussagen über den Mechanismus gewinnen. Die optimierten Parameter der Impedanzelemente entsprechen dann kinetischen Parametern dieser Prozesse.

Beide Metalle verhalten sich in Nitratschmelze wie die Parallelschaltung aus einem Verlust-Kondensator, der die "Deckschicht-Impedanz" der Passivschicht beschreibt, und einer Teilimpedanz Z^* , die als "Faraday-Impedanz" aufzufassen ist. Die Passivschichten erweisen sich als nicht homogen. Sie weisen einen Gradienten der elektrischen Eigenschaften auf. Mit dem Modell einer von einer Randzone der Deckschicht nach innen abklingenden Leitfähigkeit kann die Deckschicht-Impedanz sehr genau ausgewertet werden. Dabei ergibt sich die Deckschichtdicke d , die Eindringtiefe d_0 des exponentiellen Abfalls der Leitfähigkeit und der integrale Gleichstromwiderstand R_s der Schicht.

Bei Aluminium besteht Z^* bei Polarisation in Stufen zwischen $-1,5\text{V}$ und $1,5\text{V}$ aus einem Widerstand R . Dieser nimmt mit steigender anodischer und kathodischer Polarisation stark ab und wird zwischen 0V und $0,5\text{V}$ unbestimmbar groß. Bei Polarisation mit 2V kommt in Serie zu R eine Warburg-Impedanz hinzu.

Die Potentialabhängigkeit der Eigenschaften der Passivschicht macht sich besonders deutlich bei anodischer Polarisation bis $1,5\text{V}$ bemerkbar. In diesem Bereich nimmt die stationäre

Schichtdicke mit steigendem Potential zu gemäß

$$d(U) = (15 \pm 1 + U \cdot (4 \pm 0,4) V^{-1}) \text{ nm}$$

Die Eindringtiefe nimmt mit steigendem Potential ebenfalls zu. Im kathodischen Bereich treten Schwankungen auf, die sichere Aussagen sehr erschweren.

Aus den Auftragungen des Logarithmus des Gleichstroms als Funktion des Potentials und als Funktion der Feldstärke in der Deckschicht kann geschlossen werden, daß kathodisch ein einzelner aktivierter Transportschritt entsprechend einer Durchtrittsreaktion und anodisch eine Serie von mehreren hintereinander ablaufenden aktivierten Transportschritten (Sprünge) entsprechend einem Feldtransport bei hoher Feldstärke geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei anodischer Polarisation nimmt die Anzahl dieser Sprünge mit steigendem Potential stärker zu als die Schichtdicke. Die Sprungweite scheint also mit steigendem Potential abzunehmen. Der berechnete differentielle Durchtrittswiderstand und der differentielle Ionen-Widerstand während kathodischer Polarisation nehmen mit steigendem Potential drastisch zu.

Bei Langzeit-Polarisation kann Z^* durch einen Widerstand und eine Warburg-Impedanz in Serie dargestellt werden. Nach Potentialerhöhung erfolgt Wachstum der Schicht bis zu einem stationärem Wert, der sich nach etwa einem Tag einstellt.

Bei E i s e n besteht die "Faraday-Impedanz" aus einem Widerstand R, der mit steigendem Potential angenähert linear zunimmt. Die Parameter der Deckschicht-Impedanz (Schichtdicke d, Eindringtiefe d_0 und Gleichstromwiderstand R_s) nehmen mit steigendem Potential zu. Zwischen -0,2V und 0,5V ist die Zunahme der Schichtdicke linear gemäß

$$d(U) = (114 \pm 10 + U \cdot (275 \pm 5) V^{-1}) \text{ nm}$$

Bei stärkerer kathodischer Polarisation (unterhalb $-0,1V$) verläuft die Potentialabhängigkeit dieser Deckschicht-Parameter deutlich flacher.

Wie bei Aluminium ergibt sich auch bei Eisen, daß kathodisch ein einzelner aktivierter Transportschritt und anodisch mehrere hintereinander ablaufende aktivierte Transportschritte geschwindigkeitsbestimmend sind. Bei anodischer Polarisation nimmt die Sprungzahl mit steigendem Potential zu und die Sprungweite scheint auch hier abzunehmen. Bei kathodischer Polarisation nehmen der differentielle Durchtrittswiderstand und der differentielle Ionen-Widerstand mit steigendem Potential zu. Die Zunahme des differentiellen Ionen-Widerstands ist viel geringer als die des differentiellen Durchtrittswiderstands.

Aluminium und Eisen sind also in Nitratschmelze im untersuchten Potentialbereich passiv und verhalten sich ähnlich. In beiden Fällen läßt sich das dynamische Verhalten, das in den Impedanzspektren zum Ausdruck kommt, durch eine Ersatzschaltung desselben Typs beschreiben. Die beiden Metalle unterscheiden sich vor allem in der Größe und der Potentialabhängigkeit der Parameter. Unterschiede der Passivschichteigenschaften werden durch die sehr verschiedene elektronische Leitfähigkeit der Passivschichten auf den beiden Metallen hervorgerufen.

2. Einleitung

Bereits im Jahre 1790 schrieb Keir /1/ den ersten Bericht über die Passivität von Eisen. Nach Gmelin ist es erst 1809 zum ersten Mal den Schweden W. Hisinger und J. Berzelius gelungen, die Passivität von Eisen durch anodische Polarisation herbeizuführen /2/. Faraday stellte später fest, daß die Passivität von Eisen auf die Entstehung einer Oxidschicht an der Oberfläche zurückzuführen ist /3/. Weitere Untersuchungen danach führten zu der Erkenntnis, daß neben Eisen auch andere Metalle u.U. passiviert werden können; zudem wurde erkannt, daß einige dieser Metalle (z.B. Aluminium, Chrom und Zirkonium) in der Luft eine stabile Passivität erlangen. Ferner sind sie in Salpetersäure widerstandsfähig gegen Angriffe.

Unedle Metalle besitzen im normalen "aktiven" Zustand ein negatives Potential (im Vergleich zur Wasserstoffelektrode). Im "passiven" Zustand ist das Potential positiver /4/. Bedingung für die Einhaltung des passiven Zustandes ist, daß das Potential über dem Passivierungspotential in der jeweiligen Lösung und gegebenenfalls unter dem Potential der "transpassiven Auflösung" liegt /5/. Im stromlosen Zustand ist es möglich, das Ruhepotential durch oxydierende Substanzen in diesen Bereich zu verschieben.

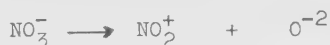
Es gibt zwei Möglichkeiten, den passiven Zustand zu erreichen. Zum einen muß gewährleistet sein, daß der Betrag der Stromdichte der Reduktion des Oxydationsmittels am Passivierungspotential größer als die dort erreichte maximale, "kritische" Stromdichte J_{kr} der Metallauflösung ist. Zum anderen kann man ein entsprechendes Potential erzwingen, indem man den Stromkreis über eine zweite Elektrode und eine äußere Spannungsquelle schließt (anodischer Korrosionsschutz). Die Schutzwirkung der Passivschichten ermöglicht die Verwendung von Metallen in aggressiven Medien. Daher hat man die Passivität vielfach für nützliche Zwecke verwendet längst bevor

hinreichende Erklärungen für das Phänomen vorgebracht werden konnten.

Viele Metalle, die in wäßrigen Lösungen passiv werden, bleiben in nichtwäßrigen Lösungen "aktiv", obgleich Metallpassivierung nicht nur auf wäßrige Lösungen beschränkt ist. Das Auftreten von anodischer Passivierung wurde schon in Schmelzen bei höherer Temperatur beobachtet /6-9/. Dennoch haben die Korrosion und Passivierung von Metallen in Schmelzen wenig Aufmerksamkeit erregt; dagegen ist das Verhalten von Metallen bei höheren Temperaturen in wäßrigen Lösungen und in Gasen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Untersuchung des Verhaltens von Metallen in Schmelzen ist aber von fundamentalem Interesse, einmal vom Grundwissen her und zweitens für die Verbesserung der Anwendung von Metallen in Salzschnmelzen /10-14/.

Alkalinitratschnmelzen haben eine breite Anwendung als Bäder für die Oberflächen- und Wärmebehandlung von Stählen, Aluminium und dessen Legierungen. Auch bei mehreren Redoxuntersuchungen an Metallen bei hohen Temperaturen wurden Alkalinitratschnmelzen als Elektrolyt verwendet /68/. Die Untersuchung der Korrosion von Metallen in Nitratschnmelze ist entsprechend ihrer Anwendung wichtiger geworden.

Es ist nachgewiesen /15/, daß das Nitrat der Alkalinitratschnmelze wie folgt dissoziiert:



eine Reaktion, die der Säure-Base-Dissoziation von Wasser



ähnlich ist.

Durch die Anwendung elektrochemischer Methoden bei der Untersuchung der Passivität und Korrosion von Metallen lassen sich sowohl die anodische als auch die kathodische Reaktion getrennt verfolgen. Stationäre Methoden sind lediglich für die Charakterisierung der Geschwindigkeit der aktiven Auflösung, des Passivitätsgrades und der Existenz transpassiver Auflösung geeignet, während instationäre Methoden Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus und die kinetischen Parameter liefern, und auch Hinweise auf die Struktur der elektrifizierten Doppelschicht an der Phasengrenze Metall-Lösung geben. Die bei diesen Untersuchungen angewandte Impedanzspektren-Methode /16,17/ hat den Vorteil, daß die untersuchten Reaktionen von den Messungen wegen der Geringfügigkeit der aufgeprägten Störung nahezu unbeeinflusst bleiben; zudem lassen sich Elektrodenreaktionen kontinuierlich verfolgen.

In der vorliegenden Arbeit sollte das elektrochemische Verhalten von Aluminium und Eisen in einer aus Lithium-, Natrium- und Kaliumnitrat bestehenden Schmelze unter Anwendung der Impedanzspektrenmethode untersucht werden. Dieses Nitratgemisch wurde gewählt, weil es aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von 125°C als Schmelze leicht zu handhaben ist, keine zu hohen Anforderungen an die nicht metallischen Werkstoffe des Zellgefäßes stellt und keinen hohen Aufwand für die Heizeinrichtung und die Temperaturregelung erfordert. Darüber hinaus zeigen die Nitrate eine genügende Temperaturbeständigkeit /18/, so daß die Meßergebnisse nicht durch thermische Zersetzung beeinträchtigt werden. Die Messungen wurden bei 170°C durchgeführt.

Die Impedanzspektrenmethode /16,17/ wurde in unserer Arbeitsgruppe bisher auf wäßrige Lösungen und vereinzelt auf nicht wäßrige Elektrolyt-Lösungen bis etwa 100°C angewandt. Mit der vorliegenden Untersuchung sollte auch eine Erweiterung des Anwendungsbereich auf höhere Temperaturen und auf die Verwendung von Schmelzen als Elektrolyt vorgenommen werden und die damit verbundenen technischen Probleme hinsichtlich der Konstruktion der Meßzelle gelöst werden.

MESS- UND AUSWERTEMETHODE

3. Angewendete elektrochemische Meßmethoden

Vor den Impedanzmessungen wurden Strom-Spannungskurven an der Elektrode mit der in Kap.5.2 beschriebenen Meßzelle (Abb.5.1) aufgenommen, um einen Überblick über das Verhalten der Elektrode zu erhalten. Die potentiodynamische Aufnahme der Strom-Spannungskurve erfolgte in der üblichen Weise mit Potentiostat (TACUSSEL PIT20-2X) und XY-Schreiber (HOUSTEN OMNIGRAPH 2000).

Zur Untersuchung der Elektrode wurde eine Impedanzspektrenmethode verwendet, die im folgenden beschrieben wird.

3.1 Impedanzmessung als spezielle instationäre Methode

Die Impedanzspektrenmethode ist ein instationäres elektrochemisches Meßverfahren. Verfahren dieser Art werden immer dann angewandt, wenn es gilt, schnelle Elektrodenprozesse oder schnelle Teilschritte von Gesamtreaktionen aufzuklären. In der Literatur werden neben der Impedanzmethode noch andere instationäre Meßverfahren behandelt:

- galvanostatische Einschaltmessung /19/,
Spezialfall: Doppelimpuls /20/
- potentiostatische Einschaltmessung /21,22/
- zyklische potentiodynamische Messung
("Dreieckspannungsmethode") /23-26/

Unter Annahme eines plausiblen Reaktionsmechanismus liefern diese Methoden schnell Aussagen über die kinetischen Parameter. Die Richtigkeit des Mechanismus, insbesondere die Kopplung von Parallel- und Folgereaktionen, kann jedoch allein aufgrund solcher Messungen nicht gefolgert werden. Es lassen sich Modelle über die Gesamtreaktion aufstellen, deren Überprüfung allerdings davon abhängt, ob die gesamte Strom-Spannungskurve simuliert werden könnte. Solche Ansätze wurden bereits gemacht /27-30/.

Die Kenntnis der Doppelschichtkapazität und des Elektrolytwiderstands zwischen Testelektrode und Potentialsonde ist sowohl für eine erfolgreiche Anwendung der genannten Methoden als für die Interpretation der Versuchsergebnisse erforderlich. Dabei wird die Kapazität entweder im "Leerelektrolyten" oder in einem Potentialbereich jenseits der eigentlichen Elektrodenreaktion ermittelt. Die Bestimmung in einem "Leerelektrolyten" berücksichtigt nicht eventuelle Änderungen durch die spezifische Adsorption von Reaktanden oder Zwischenprodukten. Erfolgt in Bereichen der Strom-Spannungskurve kein Ladungsdurchtritt, werden bei der Bestimmung der Kapazität in diesen Bereichen die Potentialabhängigkeiten der Doppelschichtkapazität und von Adsorptionsprozessen nicht berücksichtigt. Auf das Problem der gesonderten Bestimmung der Kapazität wurde bereits von Delahay hingewiesen /31/. Durch Impedanzspektren lassen sich im Prinzip die bei der Messung tatsächlich vorliegenden Werte ermitteln.

Im Fall einer Impedanzmessung beläßt man das System in einem quasistationären Zustand (z.B. am Ruhepotential) und gibt von außen eine kleine periodische Störung vor. Die Systemantwort ist in charakteristischer Weise von der Frequenz der angelegten Störung, vom angelegten Potential und von der Zeit abhängig. Im allgemeinen wird als Störsignal eine sinusförmige Wechselspannung oder ein Wechselstrom vorgegeben /32/. Die in der Literatur beschriebenen Impedanzmethoden können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- Methoden, bei denen die Frequenz des Störsignals konstant gehalten und das Potential langsam und kontinuierlich geändert wird (z.B. Wechselstrompolarographie).
- Methoden, bei denen unter konstantem Potential bzw. Strom die Frequenz kontinuierlich oder diskontinuierlich verändert wird.

Die komplexe Impedanz (oder deren Kehrwert, die Admittanz) setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, die experimentell bestimmt werden müssen.

Zur Bestimmung der Meßdaten wurden vielfach Brückenschaltungen z.B. nach Wien oder Wheatstone eingesetzt. Diese Verfahren sind zwar sehr genau aber unhandlich und zeitraubend; außerdem kann nur die Impedanz der ganzen Zelle bestimmt werden. Es muß dann gesorgt werden, daß der Lösungsmittelwiderstand klein ist und die Impedanz der Gegenelektrode gegen die der untersuchten Elektrode vernachlässigt werden kann.

Eine weniger genaue Art der Messung besteht darin, die Wechselspannungs- und Wechselstromkomponente auf einem XY-Oszillographen darzustellen und die Ellipsen (Lissajou-Figuren) zu vermessen und auszuwerten /33/.

Mit Hilfe geeigneter elektronischer Schaltungen (phasensensitive Detektoren) kann aber auch unmittelbar die Phasenverschiebung zwischen Wechselspannung und -strom gemessen und als Funktion der Frequenz dargestellt werden. Zur vollständigen Charakterisierung der Impedanz ist außerdem noch die Kenntnis des Amplitudenverhältnisses von Wechselstrom und Wechselspannung erforderlich (siehe Kap.3.2). Ein solches Verfahren wird hier angewandt. Im Gegensatz zu anderen Verfahren kann dabei die Frequenz zumindest in höheren Frequenzbereichen kontinuierlich geändert (gewobbel) werden, was eine beträchtlich erhöhte "Informationsdichte" gegenüber den diskontinuierlichen Methoden bedeutet.

3.2 Prinzip der Impedanzmethode

Einer Arbeitselektrode wird als "Elektrodenpotential" potentiostatisch eine konstante Spannung gegenüber einer Bezugselektrode aufgeprägt. Der dadurch hervorgerufene Gleichstrom durch die Meßzelle soll für impedanzspektroskopische Messungen entweder konstant sein oder sich nur langsam ändern. Dem vorgegebenen Potential wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(\omega)$ der Frequenz f (Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$) überlagert. In komplexer Darstellung gilt dann:

$$U(\omega) = \hat{U} \cdot \exp(i\omega t) \quad (3.1)$$

Bei hinreichend kleiner Spannungsamplitude $\hat{U}$ ist der resultierende Wechselstrom $I(\omega)$ ebenfalls sinusförmig. Zwischen den beiden Signalen $\hat{U}(\omega)$ und $I(\omega)$ tritt im allgemeinen eine Phasenverschiebung φ auf:

$$I(\omega) = \hat{I} \cdot \exp(i(\omega t - \varphi)) \quad (3.2)$$

Analog zur Definition des Gleichstromwiderstandes wird die Impedanz $Z(\omega)$ aus dem Quotienten von $U(\omega)$ und $I(\omega)$ gebildet:

$$Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega) = (\hat{U}/\hat{I}) \cdot \exp(i\varphi) \quad (3.3)$$

Sie hat den Charakter eines komplexen differentiellen Wechselstromwiderstandes. Immer dann, wenn $\varphi \neq 0$ ist, wird das Amplitudenverhältnis (Betrag von Z : $|Z| = \hat{U}/\hat{I}$) frequenzabhängig. Der Phasenwinkel kann dabei entweder konstant oder seinerseits frequenzabhängig sein. Die Impedanz kann, wie jede komplexe Größe, aus Realteil und Imaginärteil gemäß

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad (3.4)$$

mit

$$\operatorname{Re} = |Z| \cdot \cos\varphi \quad (3.5)$$

$$\operatorname{Im} = |Z| \cdot \sin\varphi \quad (3.6)$$

oder aus Impedanzbetrag und Phasenwinkel gemäß

$$Z = |Z| \cdot \exp(i\varphi) \quad (3.7)$$

$$\text{mit } |Z| = \hat{U}/\hat{I} \quad (3.8)$$

$$\varphi = \arctan(\operatorname{Im}(Z)/\operatorname{Re}(Z)) \quad (3.9)$$

gebildet werden.

Die Messung und Darstellung der Impedanz nach Gl.(3.4) ist insofern etwas unübersichtlich, als sowohl im Realteil als auch im Imaginärteil $|Z|$ und φ enthalten sind. Einer Vereinfachung der Messung ist durch Trennung der Meßsignale nach Intensität und Phasenlage im Meßwertaufnehmer möglich.

Nach Gl.(3.7) gilt:

$$\lg Z = \lg |Z| + i\varphi \cdot \lg e \quad (3.10)$$

Der Logarithmus des Betrages der Impedanz kann also als Realteil und der Phasenwinkel bis auf einen Maßstabfaktor als Imaginärteil des Logarithmus der Impedanz aufgefaßt werden. Nach diesem Prinzip arbeitet die in der Arbeitsgruppe von H. Göhr entwickelte Impedanzmeßanlage /16/.

3.3 Elektronische Impedanzmeßanlage

Die für die vorliegende Arbeit verwendete Impedanzmeßanlage IM3 (Zahner Elektrik, Kronach) arbeitet nach dem in Kap. 3.2 beschriebenen Prinzip. Das Aufbauschema der Meßanlage ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Mittels des Sollspannungsgebers SG kann über einen eingebauten Potentiostaten P das Potential im Bereich $\pm 2V$ gegenüber der Bezugsselektrode gehalten werden. Die Frequenz der Wechselspannung kann von dem eingebauten Wobbler W in einem beliebigen Frequenzbereich innerhalb der Grenzen von 1 Hz bis 1 MHz kontinuierlich verändert werden. Zur Bestimmung der Impedanz dienen die vorgegebene Wechselspannung, abgegriffen zwischen Arbeits- und Bezugsselektrode, und der dadurch hervorgerufene Wechselstrom. Dieser wird an einem Meßwiderstand RM als Spannung abgegriffen. Das Vorliegen zweier Spannungssignale ermöglicht die Verwendung völlig symmetrisch aufgebauter Meßwertaufnehmer für jedes der Signale.

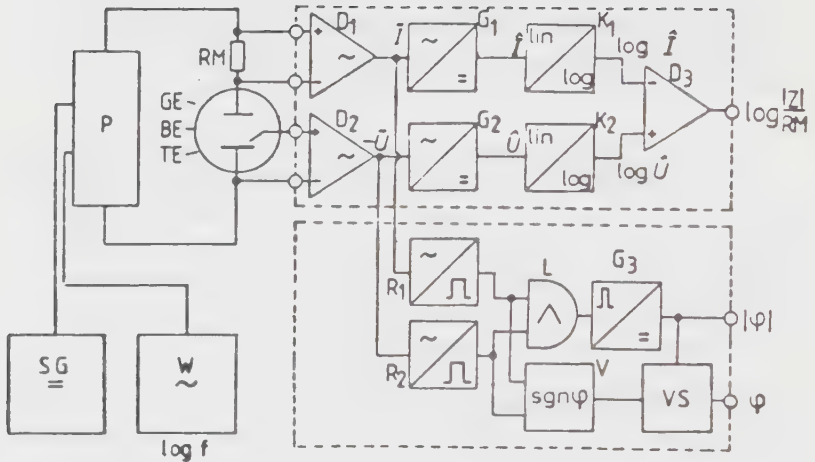


Abb.3.1: Blockschaltbild der Impedanzmeßapparatur

P	Potentiostat	D1, D2, D3	Differenzverstärker
SG	Sollspannungsgeber	G1, G2, G3	Gleichrichter
W	Wobbler	K1, K2	Log.-Konverter
GE	Gegenelektrode	R1, R2	Rechteckformer
TE	Testelektrode	L	Logisches Gatter
BE	Bezugselektrode	V	Vorzeichenlogik
RM	Meßwiderstand	VS	Vorzeichenschalter
$\hat{U}$	Wechselspannung	$\hat{I}$	Wechselstrom

Beide Spannungen werden nach Abb. 3.1 in G1 und G2 gleichgerichtet. Die daraus gewonnenen Signalamplituden $\hat{U}$ und $\hat{I} \cdot R_M$ werden in K1 und K2 logarithmiert. In D3 wird die Differenz aus $\lg \hat{U}$ und $\lg (\hat{I} \cdot R_M)$ gebildet, wobei R_M der Wert des gewählten Meßwiderstands ist:

$$\Delta = \lg \hat{U} - \lg (\hat{I} \cdot R_M) \quad (3.11)$$

Da

$$\lg|Z| = \lg \hat{U} - \lg \hat{I} \quad (3.12)$$

ist das Ausgangssignal (3.11) von D_3 direkt proportional zu $\lg|Z|$:

$$\lg|Z| = \Delta + \lg R_M \quad (3.13)$$

Parallel dazu werden die beiden Signale in den Rechteckimpulsformern R1 und R2 in periodische Rechtecke der Periodendauer $t_P = 1/f$ verwandelt. Die Flanken stimmen mit den Nulldurchgängen der Sinussignale überein. Diese Signale werden den Eingängen eines logischen Gatters L zugeführt. Am Ausgang erhält man Impulse der Dauer t_I . Die Verhältnis t_I/t_P ist eine lineare Funktion von φ . Das Vorzeichen des Phasenwinkels kann über eine Speicherlogik erhalten werden (V, VS). Die beiden Signale $\lg|Z|$ und φ bzw. $|\varphi|$ werden im gewünschten Frequenzbereich mit zwei XY-Schreibern in Abhängigkeit von $\lg f$ aufgezeichnet.

Die kontinuierliche Aufnahme von Impedanz- und Phasenwinkelspektren ermöglicht auch die Untersuchung von langsamen zeitlichen Änderungen der Elektrodenimpedanz und damit auch der kinetischen Parameter. Neuerdings können unter Verwendung eines Tischrechners (CEM 8032 COMMODORE) und eines Analog/Digitalwandlers (Andi, Zahner-Elektrik) die Daten $\lg|Z|$, φ , $\lg f$ und die Meßzeit t "on-line" zur späteren Auswertung gespeichert werden /34/.

3.4. Meßgenauigkeit und Meßfehler der Impedanzmessungen

Die Meßgenauigkeit /35/ der verwendeten Anlage kann nur unter Einhaltung bestimmter Anforderungen an die Meßsignale voll ausgeschöpft werden. Es muß erreicht werden, daß innerhalb des verwendbaren Frequenzbereiches der Dynamikbereich der beiden Kanäle des Meßwertumformers nicht überschritten wird. Die Grenzen des Bereiches werden jedoch in der

Praxis oft erreicht. Es ist dann notwendig, die stromproportionale Wechselspannung durch einen umschaltbaren Meßwiderstand so zu bemessen, daß die apparativ gegebenen Grenzwerte für die Amplitude des Eingangssignals ($5\mu\text{V} - 0,5\text{V}$) nicht erreicht werden.

Bei hohen Frequenzen verringert sich die am Meßobjekt anliegende Wechselspannungsamplitude infolge einer nichtidealen Ausgangsimpedanz des Potentiostaten. Die Amplitude muß dann von Hand nachgeregelt werden. Die Wechselspannungsamplitude darf jedoch einen gewissen Grenzwert, oberhalb dessen der resultierende Wechselstrom verzerrt wiedergegeben wird, nicht überschreiten. Der noch zu tolerierende Klirrfaktor liegt bei 5% /35/. Bei der in der Praxis üblichen Amplitude von 5mV kann die Nichtlinearität der Strom-Spannungskurve vernachlässigt werden /16,36/. Gegen Rauschen der Meßsignale ist die Impedanzapparatur weitgehend unempfindlich. Wie Messungen an Ersatzschaltungen mit künstlich verrauschten Sinussignalen zeigten, können Rauschanteile bis etwa 30% des Meßsignales noch toleriert werden /37/. Da eine exakte Impedanzmessung nur an einem eingeschwungenen System möglich ist, muß die Änderungsgeschwindigkeit der Frequenz (Wobbelgeschwindigkeit) klein gegenüber der Periodendauer sein /16/.

Bei Einhaltung der genannten Bedingungen sind die Meßfehler der Apparatur wie folgt /35/:

Impedanzbetrag:	oberhalb 10Hz	0,2dB (= 2%)
	von 10Hz bis 1Hz bis zu 1dB	(= 12%)
Phasenwinkel:	oberhalb 10Hz	$\pm 0,2^\circ$
	von 10Hz bis 1Hz bis zu	$\pm 1^\circ$

Bei den gewählten Abbildungsmaßstäben von 50mm/Dekade und 180mm/ 90° entsprechen die angegebenen Fehler für $f > 10\text{Hz}$ etwa der Strichbreite der Aufzeichnung.

Meßfehler können darüberhinaus durch eine ungeeignete Meßzelle und durch unüberlegte Kabelführung auftreten /38/. Das führt dazu, daß die gemessene Impedanz oberhalb einer bestimmten Frequenz induktives Verhalten zeigt /39,40/. Der Fehler kann bei Auswertung durch eine zur Elektrodenimpedanz in Serie liegende Induktanz korrigiert werden. Der für das induktive Verhalten verantwortliche Stromfluß über eine Streukapazität zwischen Gegenelektrode und Bezugsselektrode kann durch geeignete Zellkonstruktion, Abschirmung und Ankopplung der Bezugsselektrode mit Hilfe eines Impedanzwandlers weitgehend unterdrückt werden. Durch diese Maßnahmen kann der Einflußbereich der Induktivität aus dem für die Elektrodenvorgänge relevanten Frequenzbereiches hinausgeschoben werden /59/.

3.5 Interpolation der Impedanzspektren bei zeitabhängigem Elektrodenzustand

Wenn sich der Elektrodenzustand während der Aufnahme eines Spektrums merklich ändert, gehören die bei verschiedenen Frequenzen gemessenen Impedanzen nicht zum gleichen Elektrodenzustand. Die Auswertung eines Spektrums setzt aber voraus, daß das gesamte Spektrum zu einem unveränderten Zustand gehört. Es ist also notwendig, ein solches Spektrum aus den Messungen zu rekonstruieren. Hierzu ist erforderlich, daß man für jede Frequenz f innerhalb des überstrichenen Frequenzbandes die Impedanz Z zu mehreren bekannten Zeitpunkten $t_1, t_2, \dots$ kennt. Aus diesen Werten $Z(f, t_i)$, $i = 1, 2, \dots$ muß die Impedanz $Z(f, t_0)$ in einem bestimmten für alle Frequenzen gleichen Zeitpunkt t_0 durch Interpolation gewonnen werden.

Für jedes aus einem Zweig bei steigender und bei fallender Frequenz bestehende Spektrum wird jede Frequenz f zu zwei Zeitpunkten $t_1(f)$ und $t_2(f)$ angenommen. Die zugehörigen Impedanzen seien $Z_1(f)$ und $Z_2(f)$. Die Frequenzänderung erfolgt nach dem Zeitgesetz für logarithmische Wobbelung. Es sei

- t_a die Zeit bei Start der Messung bei der niedrigsten Frequenz f_n
 t_u die Zeit bei Umkehr des Frequenzvorschubs bei der höchsten Frequenz f_h
 t_e die Zeit am Ende der Messung bei der wieder erreichten tiefsten Frequenz.

Die Geschwindigkeit des logarithmischen Frequenzvorschubs ist bei steigender Frequenz

$$v_1 = \lg(f_h/f_n)/(t_u - t_a) \quad (3.15)$$

und bei fallender Frequenz

$$v_2 = \lg(f_h/f_n)/(t_e - t_u) \quad (3.16)$$

Bei linearer Interpolation der Spektren erhält man dann für $Z(f)$ zum Zeitpunkt $t_0 = t_u$

$$Z(f) = \frac{v_1 Z_1(f) + v_2 Z_2(f)}{v_1 + v_2} \quad (3.17)$$

Lineare Interpolation ist zulässig, wenn der Elektrodenzustand sich während der Aufnahme eines Spektrums nur wenig ändert. Wenn die Genauigkeit der Interpolation nicht mehr ausreicht, ist die Aufnahme mehrerer Spektren (Anzahl n) hintereinander erforderlich, so daß die Impedanz $Z_i(f)$ ($i = 1, 2, \dots, 2n$) $2n$ mal gemessen wird. Die Zeitpunkte der Messung ergeben sich dann im Spektrum Nr. k ($i = 2k - 1$ bei steigender und $i = 2k$ bei fallender Frequenz)

$$t_{2k-1} = \lg(f/f_u)/v_1 - t_{ak} \quad (3.18)$$

$$t_{2k} = -\lg(f/f_n)/v_2 + t_{ek} \quad (3.19)$$

wobei t_{ak} und t_{ek} die Zeit bei Start und bei Ende des Spektrums Nr. k ist.

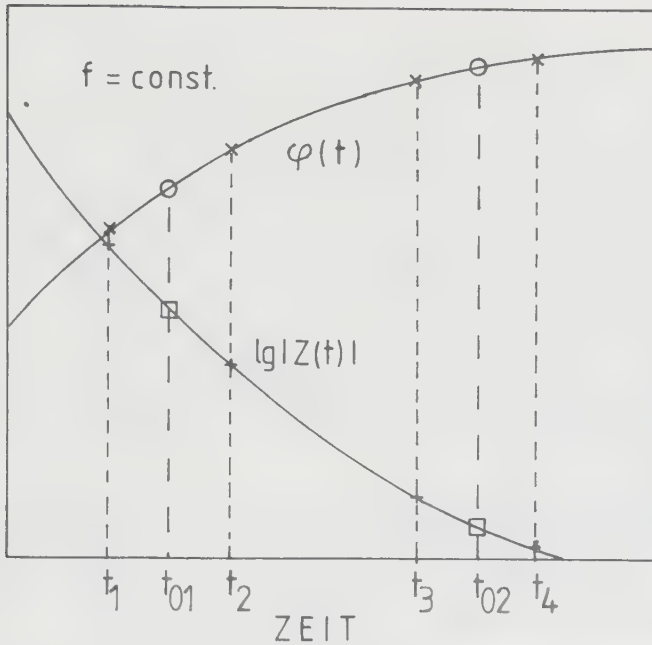


Abb.3.2 Graphische Interpolation bei zeitabhängigem Elektrodenzustand.

Meßpunkte ($\times, +$): 1. Spektrum bei t_1, t_2
2. Spektrum bei t_3, t_4

interpolierte Kurven (—)

interpolierte Punkte ($\circ, \square$):

1. Spektrum bei t_{01}
2. Spektrum bei t_{02}

Zwischen den Meßpunkten $Z_i(f)$ der Impedanz bei einer Frequenz f muß dann graphisch interpoliert werden. Dies ist in Abb.3.2 veranschaulicht.

4. Prinzip der Auswertung von Impedanzspektren

Impedanzmessungen können besonders erfolgreich und übersichtlich ausgewertet werden, wenn es gelingt, die Impedanz in eine Verknüpfung von einzelnen Impedanzelementen zu übertragen. Diese läßt sich oft als eine "Ersatzschaltung" darstellen /41,42/. Die einzelnen Arten von Impedanzelementen weisen unterschiedliches Frequenzverhalten auf und beeinflussen dadurch die Gesamtimpedanz in verschiedenen Frequenzbereichen auf unterschiedliche Weise. Bei Überstreichen eines genügend großen Frequenzbandes ist es dann prinzipiell möglich, die einzelnen Impedanzelemente und damit die durch diese charakterisierten Teilschritte der Elektrodenreaktion zu bestimmen.

Die Impedanz als komplexe Meßgröße kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, besonders zwei dieser Darstellungsarten sind weit verbreitet, nämlich die sogenannten Bode-Diagramme /43/ und die Niquist-Diagramme (Ortskurven) /44/.

Bei Bode-Diagrammen werden der Logarithmus des Betrags der Impedanz und der Phasenwinkel jeweils gegen den Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Bei den Ortskurven dagegen wird der Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen, so daß hier die Frequenz in der Darstellung nicht explizit vorkommt. Dies ist in mancher Hinsicht ein Nachteil. Beispielsweise geht aus den Kurven nicht einmal unmittelbar hervor in welcher Richtung sie mit steigender Frequenz durchlaufen werden. Weitere Vorteile der Bodediagramme bestehen darin, daß konstante relative Fehler des Impedanzbetrags und der Frequenz über den ganzen Darstellungsbereich durch konstante Intervalle dargestellt werden.

Da bei der hier angewandten Meßmethode diese relativen Fehler näherungsweise konstant sind und außerdem die genannten Größen unmittelbar als Meßgrößen anfallen, werden Bode-Diagramme zur Darstellung der gemessenen und berechneten Impedanzspektren verwendet.

4.1. Simulation der Impedanzspektren

Zur Auswertung wurden von H. Göhr Rechenprogramme für einen Tischrechner (Wang VP 2200) entwickelt, die es gestatten, theoretisch Impedanzen und Phasenwinkel für nahezu beliebige Verknüpfungen von Impedanzelementen zu berechnen. Darüberhinaus ist es möglich, durch Variation der frequenzunabhängigen Parameter der Impedanzelemente die theoretischen Kurven den experimentellen optimal anzunähern (Optimierung).

Aufgrund des Frequenzverhaltens der verschiedenen Impedanzelemente und mit Hilfe der gemessenen Spektren wird zunächst eine geeignete Ersatzschaltung konstruiert. Dazu ist im Prinzip keine Annahme über den Reaktionsmechanismus erforderlich. Die Anpassung der theoretischen an die experimentellen Kurven erfordert außer Art und Verknüpfung der Impedanzelemente noch:

- Parameter-Startwerte, die sich zum Teil aus den Meßkurven abschätzen lassen und
- eine hinreichend große Anzahl von Werten für $\lg|Z|$ und φ aus dem gesamten Frequenzbereich bei ausgewählten Frequenzen als "Stützstellen" für die Optimierung.

Es hat sich gezeigt, daß es genügt, wenn die Anzahl der Stützstellen etwa eineinhalb mal so groß wie die der Parameter ist.

Die Impedanzelemente (in Tab. 4.1 sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten zusammengestellt) werden mit einem Eingabecode in der gewünschten Weise verknüpft und mit den oben genannten Startwerten und Meßdaten in den Rechner eingegeben. Beim Arbeiten des Optimierungsprogrammes verändert der Rechner nach einer komplizierten Strategie die Parameterwerte solange, bis entweder die gewünschte Genauigkeit erreicht ist oder eine weitere Veränderung die Simulation nicht mehr verbessert. Die theoretischen Kurven sollen im Bereich der Meßgenauigkeit (vgl. Kap.3.4) mit den experimentellen Kurven

übereinstimmen. Sind die berechneten Kurven im Rahmen der genannten Fehlergrenze mit den gemessenen identisch, so geben die ermittelten Parameterwerte der Impedanzelemente unmittelbar die den einzelnen Teilschritten der Elektrodenprozesse zugeordneten Parameter an.

Tabelle 4.1 Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Impedanzelemente

Element	Symbol	Parameter	Impedanz	Phasenwinkel
Widerstand		R	R	0°
Kapazitätanz		C	$\frac{1}{i\omega C}$	-90°
Induktanz		L	$i\omega L$	+90°
Warburg-Impedanz		W	$\frac{W}{\sqrt{i\omega}}$	-45°
Verlust-Kapazitätanz		C, p	$\frac{1}{i\omega \cdot (i\omega/\omega_0)^{1-p} \cdot C}$	-90°(1-p)
Young-Impedanz		C, p, τ	$\frac{1}{i\omega C} \frac{1 + i\omega\tau \exp(p^{-1})}{1 + i\omega\tau}$	0 ... -90° Plateau bei -90° · (1-p)

Eine Besonderheit des Optimierungsprogrammes besteht darin, daß zur Berechnung der Parameterwerte zunächst nur das Phasenwinkelspektrum herangezogen wird. Optimale Übereinstimmung liegt dann vor, wenn die Quadratensumme der Abweichungen von den Meßwerten des Phasenwinkels an den Stützstellen nicht mehr verringert werden kann. Diesem Verfahren liegt die Kramers-Kronig-Beziehung /45,46/ zugrunde, die den Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil (hier $\lg Z$ und φ) einer

komplexen Funktion herstellt. Kennt man eine Komponente im ganzen Frequenzbereich von 0 bis ∞ , so kann man die andere bei jeder Frequenz berechnen. Aus diesem Grund ist es auch wünschenswert, den Frequenzbereich nach unten hin so groß wie möglich zu wählen, wohingegen oberhalb 1MHz kaum neue Informationen mehr zu erwarten sind. Nach Abschluß der Optimierung wird die $\lg|Z|$ -Kurve durch gemeinsame Veränderung der Parameterwerte in Richtung der Ordinate parallelverschoben, bis die Summe der Abweichungen an den Stützstellen verschwindet /34/. Die Phasenwinkelkurve bleibt dabei unverändert.

In manchen Fällen ist es nicht möglich, eine Ersatzschaltung in Sinne eines Netzwerkes von einzelnen, voneinander unabhängigen Impedanzelementen zu erstellen, insbesondere können Kopplungen von einzelnen Reaktionsschritten (z.B. Zweistufen-Mechanismus) zu Produkten und Quotienten von Teilimpedanzen führen /47,48/. Die Optimierungs- und Darstellungsprogramme können auch derartige Impedanzausdrücke verarbeiten. Außerdem wurden die Programme von H. Göhr zur Berechnung poröser Systeme erweitert /49/. Auch in diesem Fall ist eine Anpassung der gerechneten an die gemessenen Kurven durch Optimierung möglich.

Für die vorliegende Arbeit ist der Beitrag der Passivschicht zur Impedanz besonders wichtig.

4.2 Passivschicht-Impedanz nach dem Modell von Young

Eine Passivschicht auf einem Metall ist eine Dielektrikum, das zumindest für den Transport von Ionen eine sehr geringe Leitfähigkeit aufweist. Im Falle eines Isolators der Dicke d und der Dielektrizitätskonstante ϵ gehört zu ihr als Impedanz-element ein Kondensator der Kapazität

$$C = \epsilon \epsilon_0 \cdot A/d \quad (4.1)$$

wobei A die Elektrodenoberfläche bedeutet. ϵ_0 ist die "Influenzkonstante". Wenn die Dielektrizitätskonstante innerhalb der Schicht vom Abstand x von der Oberfläche abhängt, bedeutet ϵ in Gleichung (4.1) den Mittelwert.

Wenn die Passivschicht eine Leitfähigkeit σ für Elektronen hat, kann durch die Schicht ein Strom von Elektronen fließen. Der entsprechende Widerstand ist

$$R = \sigma^{-1} \cdot d/A \quad (4.2)$$

Dieser Widerstand liegt im Ersatzschaltbild parallel zur Kapazität C (Abb.4.1, Kurve und Schaltbild a). Als Produkt von Kapazität und Widerstand ergibt sich eine Zeitkonstante

$$\tau = R \cdot C = \epsilon \epsilon_0 / \sigma$$

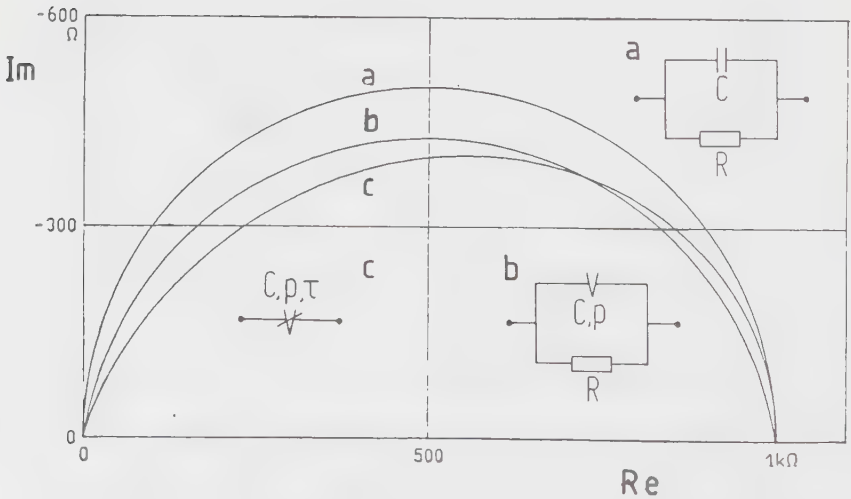


Abb.4.1 Vergleich der Impedanz $Z = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z)$ der
 a Kapazität parallel zum Widerstand R
 b Verlust-Kapazität (mit konstantem Phasenwinkel) parallel zum Widerstand R
 c Verlust-Kapazität nach dem Modell von Young

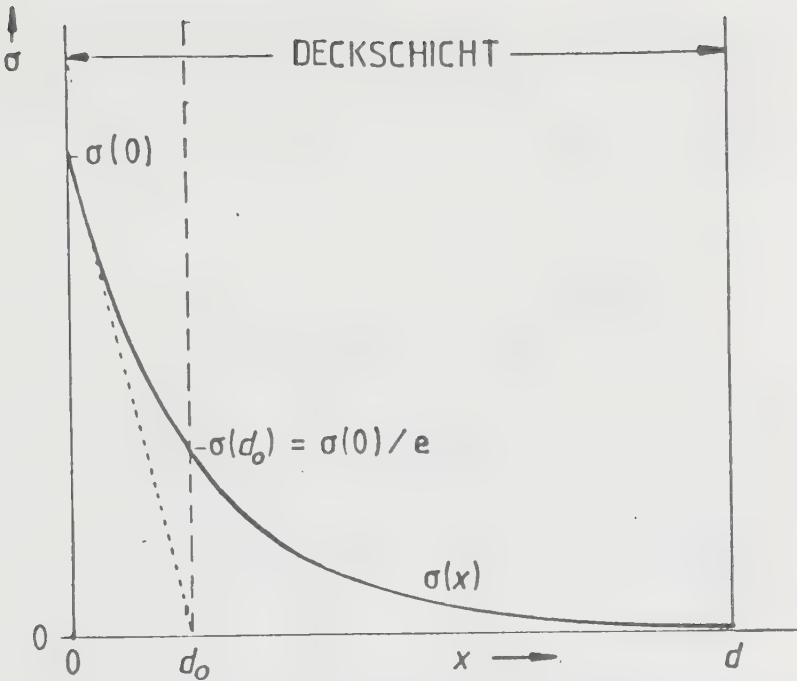


Abb.4.2 Modell eines inhomogenen Dielektrikums der Dicke d mit exponentiell abfallender Leitfähigkeit $\sigma(x)$, Eindringtiefe d_0 , $p = d_0/d$

Diese Zeitkonstante hängt also nur von der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeit ab. Wenn wenigstens eine dieser Größen ϵ und σ vom Ort x innerhalb der Deckschicht abhängt und σ nicht verschwindend klein ist, dann hängt also auch die Zeitkonstante vom Ort ab:

$$\tau(x) = \epsilon_0 \cdot \epsilon(x) / \sigma(x) \quad (4.3)$$

N. Müller hat in seiner Dissertation /57/ mehrere Modelle für solche Ortsabhängigkeiten untersucht. Das interessanteste Modell geht auf Young /58/ zurück. Hier wird angenommen, daß

die Leitfähigkeit an einer der Oberflächen der Schicht zum Inneren der Schicht hin exponentiell abfällt und bei genügend großer Dicke d asymptotisch den Wert null erreicht (Abb.4.2). Die Impedanz dieser Schicht wird dann durch die folgenden drei Parameter bestimmt:

Kapazität C
relative Eindringtiefe p
Zeitkonstante τ

Die Kapazität C berechnet man nach Gleichung (4.1). Die Zeitkonstante τ ist nach Gleichung (4.3) gegeben, wenn für σ und ϵ die Werte an der Oberfläche ($x = 0$) eingesetzt werden. Wenn d_0 der Abstand von der Schicht-Oberfläche ist, wo die Zeitkonstante auf den e -ten Teil (Eulersche Zahl $e = 2.71828...$) abgefallen ist, ergibt sich die relative Eindringtiefe p aus dem Verhältnis der Eindringtiefe d_0 zur Schichtdicke d :

$$p = d_0/d \quad (4.4)$$

In Abb. 4.3 ist das Bode-Diagramm einer Schar von Impedanzspektren für verschiedene Werte des Parameters p im Bereich 0,014 bis 0,16 dargestellt. Man sieht, daß der Phasenwinkel ein Plateau annimmt, dessen Breite umso größer ist, je kleiner der Wert von p ist. Der Phasenwinkel im Frequenzbereich des Plateaus ist ungefähr

$$\varphi = -90^\circ \cdot (1 - p) \quad (4.5)$$

In diesem Bereich wird die Impedanz also näherungsweise durch ein Impedanzelement mit frequenzunabhängigem Phasenwinkel beschrieben. In Abb. 4.1 sind Niquist-Diagramme für die drei verschiedenen Passivschicht-Impedanzen dargestellt:

Die Impedanz einer Kapazität mit parallelem Widerstand wird durch einen Halbkreis dargestellt (Kurve a).

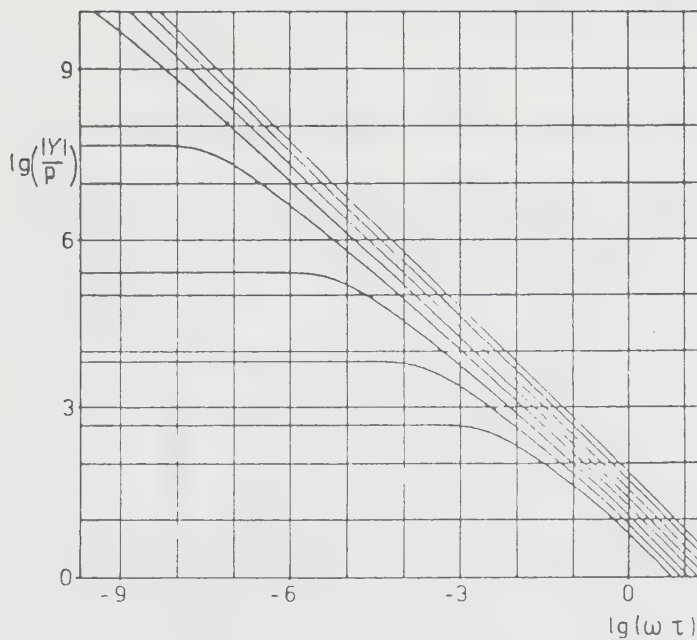
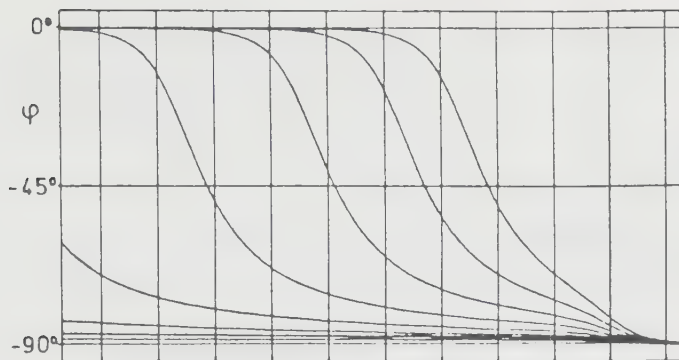


Abb.4.3 Schar von Impedanzspektren der Young-Impedanz,
 $Y = Z_Y \cdot C/\tau$ für Werte von p , die von 0,014
 bis 0,16 von Kurve zu Kurve um den Faktor
 $\sqrt{2} \approx 1,414$ ansteigen

Die Impedanz mit dem konstanten Phasenwinkel nach Gleichung (4.5) wird durch ein Kreissegment dargestellt, dessen Mittelpunkt unterhalb der reellen Achse liegt. Es entspricht einer Verlust-Kapazität mit konstantem Verlustwinkel $\alpha = p \cdot 90^\circ$ (Kurve b).

Die "Young-Impedanz" ist gegenüber diesem Kreissegment etwas deformiert (Kurve c).

4.3. Darstellung der berechneten Spektren

Die berechneten Impedanz- und Phasenwinkelspektren können mit einem an den Rechner angeschlossenen XY- Schreiber (Servogor 211 Metrawatt) auf unterschiedliche Weise dargestellt werden (Tab. 4.2).

Tabelle 4.2 Möglichkeiten der Darstellung von Impedanzspektren

Nr.	Abszisse	Ordinate 1	Ordinate 2
1	$\lg(f/\text{Hz})$	$\lg Z $	
2	$\lg(f/\text{Hz})$	$\lg Z $	$\pm \varphi / \text{grd}$
3	$\lg(f/\text{Hz})$	$\lg Re $	$\lg Im $
4	$\lg Re$	$\lg Im$	
5	$ Re $	$ Im $	
6	Re	Im	
7	$\lg Z $	$\pm \varphi / \text{grd}$	

Der Abbildungsmaßstab kann beliebig gewählt werden, was den Vergleich mit den Meßkurven erleichtert. In dieser Arbeit wurden die berechneten Spektren als Bode-Diagramme (Nr. 2) dargestellt, also in der gleichen Form, wie auch die gemessenen Kurven vorliegen.

5. Die elektrochemische Meßzelle, Elektroden und Schmelzen

5.1 Anforderung an der Zelle

Zur Untersuchung elektrochemischer Systeme bei hohen Temperaturen muß man Zellen herstellen, die den speziellen Betriebsbedingungen und der Art der Messungen entsprechen. Im vorliegenden Fall mußte eine Zelle konstruiert werden, die den folgenden vier Anforderungen genügen soll:

- Sie muß für die Betriebstemperatur geeignet sein.
- Sie muß gegenüber der Schmelze und den Reaktionsprodukten beständig sein.
- Sie soll leicht zerlegbar sein.
- Sie soll den besonderen Anforderungen bei Impedanzmessungen genügen.

5.2 Beschreibung der Zelle

Als geeignetes Material für die Fertigung der Zelle wurde "Macor"-Glaskeramik gewählt. Dieses Material ist hitzebeständig und zugleich resistent gegen Säuren und Basen, sogar bei hohen Temperaturen. Ferner läßt es sich mechanisch gut bearbeiten.

Die Meßzelle besteht aus drei wesentlichen Einheiten (Abb.5.1). Der Hauptteil (a) ist ein Hohlzylinder, der die restlichen zwei Einheiten sowie die Bezugsselektrode aufnimmt. Am unteren Ende ist eine konische Öffnung für die Arbeitselektrode. Der zweite Teil (b) besteht aus zwei Zylindern mit einem dazwischenliegenden Kegel, der in den unteren Zylinder mit kleinerem Durchmesser einmündet, dessen Durchmesser gleich dem Durchmesser der Arbeitselektrode ist. Diese Anordnung sorgt für einen zylindrischen senkrechten Elektrolytkanal über der Arbeitselektrode, der ein homogenes Feld über der Arbeitselektrode gewährleistet /50/. Das dritte

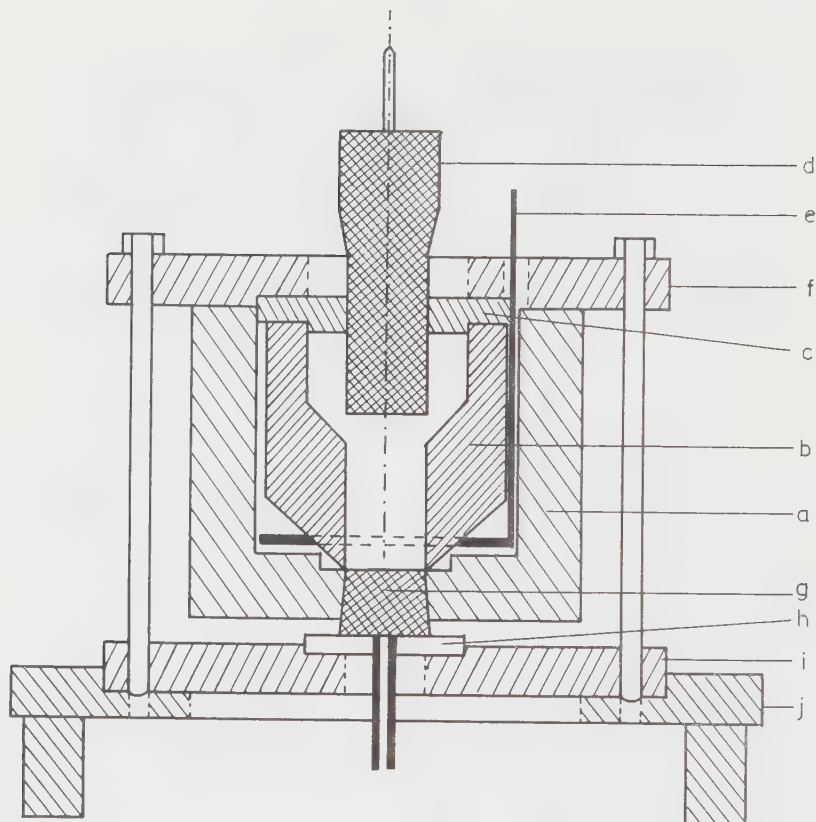


Abb.5.1. Querschnitt der Meßzelle

- | | | | |
|---|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| a | Hohlzylinder (Macor) | f | obere Stahlplatte |
| b | Elektrolytkanal-
Einsatz (Macor) | g | Arbeitselektrode
(Al bzw. Fe) |
| c | Deckel (Macor) | h | Keramikscheibe (Macor) |
| d | Gegenelektrode (V4) | i | untere Stahlplatte |
| e | Bezugselektrode (Ag) | j | Stahlhalterung |

Teilstück (c) dient als Deckel für die ganze Zelle und weist in der Mitte eine konische Öffnung auf, durch die die Gegenelektrode eingeführt wird.

5.3 Elektroden

Die kegelstumpf-förmigen Arbeitselektroden wurden aus einem polykristallinen Stab aus Reinaluminium (99.999%) bzw. aus Reineisen (99.9⁺%) (beide Fa. Goodfellow Metals) hergestellt. Sie haben am dünneren Ende einen Durchmesser von 10mm und passen genau in die Elektrolytöffnung am Zellenboden (Abb.5.1). Die Stromleitung und der Potentialanschluß zur Arbeitselektrode erfolgen mittels zweier abgeschirmter in den Boden der Elektrode eingeschraubter Drähte.

Unmittelbar vor jeder Messung wurde die benutzte Elektrode mit Korundpapier abnehmender Korngröße naßgeschliffen (Knuth Rotor Fa. Struers). Anschließend wurde die Elektrode mit destilliertem Wasser sorgfältig abgespült und zunächst mit einem Luftstrom und dann in einem Ofen bei 80°C getrocknet.

Die bei den Untersuchungen verwendete Bezugselektrode ist ein in die Nitratschmelze eingetauchter Ring aus einem Reinsilberdraht. Sie hat ähnliche Eigenschaften wie die Silber-Bezugselektrode von Inman /51/, Bockris /52/, Flengas und Rideal /53/ und Ives und Janz /54/.

Ähnlich wie die Arbeitselektroden, wurde die aus V4 Stahl bestehende Gegenelektrode hergestellt, mit einer größeren Oberfläche und nur einer Zuleitung für den Strom. Auch die Oberfläche der Gegenelektrode wurde vor jeder Messung poliert.

5.4. Die als Elektrolyt verwendete Nitratschmelze

Von den verwendeten Nitraten wurden KNO_3 und NaNO_3 (Fa. E. Merck, Darmstadt) ohne weiteres benutzt. LiNO_3 wurde dagegen aus destilliertem Wasser rekristallisiert und anschließend für 24 Stunden bei 110°C in einem Ofen getrocknet. Die Salze wurden in einem P_2O_5 -haltigen Desikkator aufbewahrt. Das Mischungsverhältnis der Salze ist ähnlich wie bei Steinberg und Nachtrieb /55/: 30 mol% LiNO_3 , 17 mol% NaNO_3 und 53 mol% KNO_3 . Nach sorgfältigem Mischen der Salze wurde das Gemenge bei 110°C in einem Ofen für 24 Stunden getrocknet und danach die Temperatur des Ofens innerhalb 48 Stunden auf 180°C erhöht.

5.5. Vorbereitung der Zelle zum Messen

Der Zusammenbau der Zelle zur Durchführung von Messungen erfolgt in folgenden Schritten:

Zuerst wird die Arbeitselektrode durch die dafür vorgesehene Öffnung in (a) geschoben, danach wird die ringförmige Bezugselektrode im Hohlraum von (a) angebracht. Dann wird Teil (b) eingeführt. Anschließend wird der Deckel (c) auf die Zelle gesetzt und die Gegenelektrode durch die vorgesehene Öffnung geschoben.

Die zusammengebaute Zelle wird zwischen zwei Stahlplatten durch eine Verschraubung eingeklemmt. Um einen Kontakt zwischen der Arbeitselektrode und der unteren Stahlplatte vorzubeugen, wird eine Keramikscheibe zwischengelegt. Die komplette Anordnung kommt in eine Stahlhalterung.

Die Schmelze wird vor Versuchsbeginn vorgeheizt auf etwas über die Betriebstemperatur. Um eine Abkühlung zu verhindern, wird die Zelle ebenfalls auf die gleiche Temperatur im Ofen vorgewärmt. Dazu wird die obere Stahlplatte abgeschraubt und die Zelle für etwa eine Stunde im Ofen aufgewärmt.

Nach Erreichen der Temperatur der Schmelze wird die Schmelze in die Zelle eingefüllt bis zu einem markierten Niveau. Nach Anbringen der Gegenelektrode und des Deckels wird die obere Stahlplatte wieder aufgeschraubt.

Zur Beheizung der Zelle wird sie in ein isoliertes Silikon-Ölbäd eingetaucht, das sich in einem Heizmantel befindet. Da eine geeignete Gleichstromheizung nicht zur Verfügung steht, wird ein Bunsenbrenner eingesetzt. Wechselstrom würde die Messungen stören. Sämtliche Kabel, die die Elektroden mit den Verbindungsstellen außerhalb des Ölbads verbinden, sind mit Keramik isoliert. Die Zelle ist für Impedanzmessungen ausgelegt, sie ist jedoch auch für andere elektrochemische Messungen geeignet.

UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM

6. Messungen an Aluminium

Mit potentiodynamischen Strom-Potentialkurven wurde ein Überblick über das elektrochemische Verhalten von Aluminium in Nitratschmelze in einem größeren Potentialbereich gewonnen.

Um die Abhängigkeit des Elektrodenzustandes vom Potential zu ermitteln, wurden Potentiale im Bereich von -2V bis +2V aufgeprägt und nach Erreichen eines quasistationären Zustandes (nach ca. 20min) Impedanzspektren im Frequenzbereich von 1Hz bis 100kHz aufgenommen.

An einer Arbeitselektrode wurde jeweils eine Serie von Spektren aufgenommen. Die Werte und die Reihenfolge der Vorgabe wurden in verschiedener Weise gewählt:

- Das Potential wurde in Stufen von 0,5V von 0 bis 2V erhöht und danach in gleicher Weise von 0 bis -2V erniedrigt ("Stufen-Polarisation").
- Der Betrag des Potentials wurde in entsprechenden Stufen erhöht und zwar das Potential abwechselnd zunächst mit positivem und dann mit negativem Vorzeichen vorgegeben ("alternierende Polarisation").
- Um die Zeitabhängigkeit des Elektrodenzustandes zu ermitteln, wurden bei anodischer Polarisation mit konstant gehaltenem Potential in zeitlichen Abständen von einigen Stunden mehrere Impedanzspektren aufgenommen ("Langzeit-Polarisation").

Im folgenden werden zunächst (Kap.6.1) die potentiodynamischen Strom-Potentialkurven dargestellt und dann als typisch ausgewählte Beispiele von Impedanzspektren. Die Gestalt dieser Spektren wird kurz diskutiert und qualitative Aussagen gemacht, so weit diese sich unmittelbar aus den Spektren und aus dem gemessenen Gleichstrom ergeben (Kap.6.2 bis 6.5). Die quantitative Auswertung erfolgt später (Kap.7).

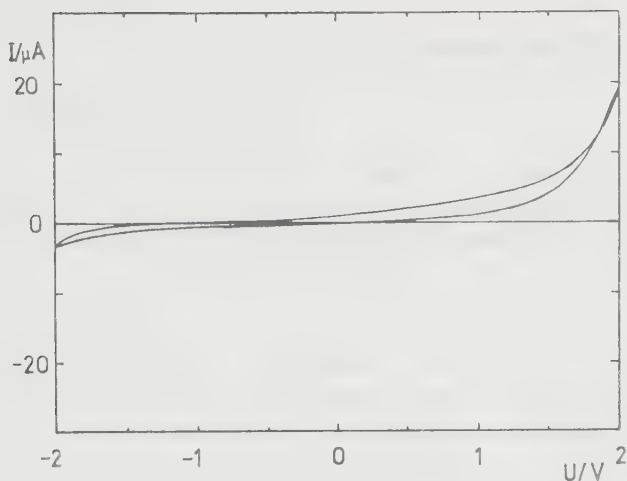


Abb. 6.1 Aluminium/Nitratschmelze bei 170°C
Potentiodynamische Strom/Potential-
kurven bei $\pm 50\text{mV/s}$

6.1. Potentiodynamisches Verhalten

Abb. 6.1 stellt das Strom-Potentialverhalten von Aluminium in Nitratschmelzen bei einer Änderungsgeschwindigkeit des Potentials von 50mV/s dar. Da Aluminium bereits ohne anodische Behandlung passiv ist, zeigt die erhaltene Kurve keine Strom-~~Maxima~~ in diesem Potentialbereich. Die Kurve ist ähnlich der von Miles und Fletcher /56/ bei der Reduktion von Nitratschmelzen erhaltenen. Die Ströme bleiben im Bereich von einige Mikroampere. Das Aluminium bleibt also im ganzen Potentialbereich innerhalb von einigen Minuten sehr gut passiv.

6.2. Impedanzspektren stromlos und bei anodischer Polarisation in Stufen

Die Impedanzspektren von Aluminium während stufenweise erhöhter anodischer Polarisation sind in Abb.6.2 dargestellt. Die Kurven 1 bis 4 wurden bei Potentialen zwischen 0 und 2V aufgenommen. Die stationären Gleichströme bleiben auch in diesem Fall im Bereich von wenigen Mikroampere.

Bei Potentialen bis zu 1,5V entspricht das Impedanzspektrum einer ideal polarisierbaren passiven Elektrode. Der Phasenwinkel geht bei hohen Frequenzen gegen -90° . Dies entspricht dem Verhalten eines Kondensators. Mit fallenden Frequenzen nimmt der Betrag der Phasenwinkels allmählich ab. Dieser Verlauf entspricht zumindest qualitativ dem von Müller /57/ untersuchten Modell eines Verlust-Kondensators nach Young /58/ (vgl. Kap.4.2).

Bei diesem Modell wird angenommen, daß die Deckschicht sich wie ein inhomogenes Dielektrikum verhält, bei dem von einer Grenzfläche nach innen ein exponentieller Abfall der Leitfähigkeit (oder auch der Dielektrizitätskonstant) vorliegt.

Mit steigenden Potential erfolgt die Abnahme des Phasenwinkelbetrages nach tiefen Frequenzen hin steiler. Dies zeigt, daß parallel zum Verlust-Kondensators ein Widerstand auftritt. Dies entspricht dem beobachteten mit steigendem Potential zunehmenden Gleichstrom.

Der Impedanzbetrag nimmt mit steigendem Potential zu; das heißt, die Kapazität nimmt ab. Hieraus kann man auf eine zunehmende Schichtdicke schließen. Eine Ausnahme macht nur die bei 2V aufgenommene Kurve bei Frequenzen unter 10 Hz. Der parallele Widerstand wird bei diesen tiefen Frequenzen hier kleiner als die Impedanz des Verlust-Kondensators.

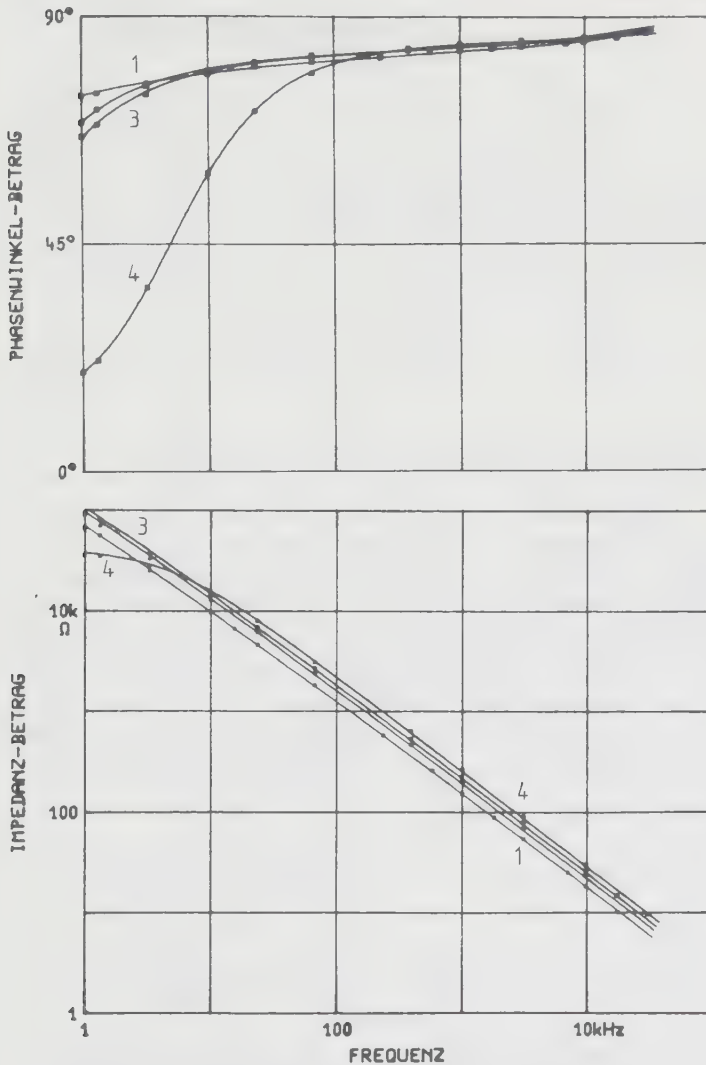


Abb.6.2. Al/Nitratschmelze bei 170°C, stromlos und bei anodischer Polarisation aufgenommene Impedanzspektren.

Kurve	Potential/V	Gleichstrom/ μ A
1	0	0,03
	0,5	0,13
2	1	0,3
3	1,5	0,63
4	2	17,6

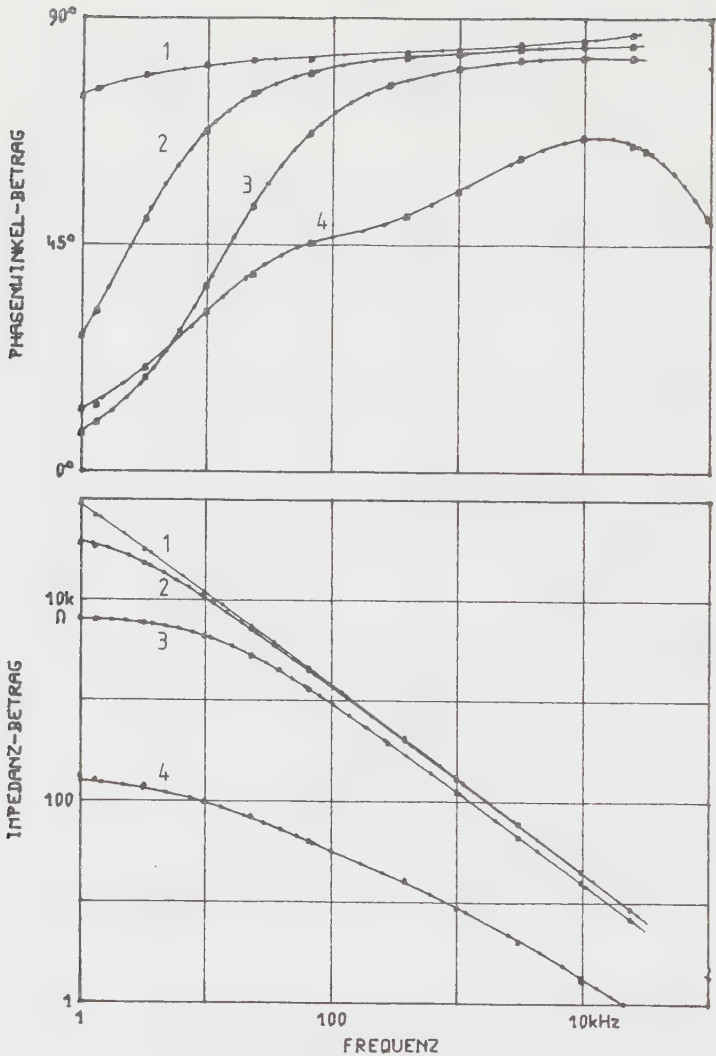


Abb.6.3 Al/Nitratschmelze bei 170°C, bei kathodischer Polarisation aufgenommene Impedanzspektren.

Kurve	Potential/V	Gleichstrom/ μ A
1	-0,5	-0,02
2	-1	-2
3	-1,5	-33,5
4	-2	-560

6.3. Impedanzspektren bei kathodischer Polarisation in Stufen

Die in Abb.6.3 gezeigten Impedanzspektren bei kathodischer Polarisation sind bis $-1,5V$ ähnlich den bei anodischer Polarisation gemessenen Spektren. Das Modell des Young-Impedanz läßt sich bei Potential bis $-1,5$ anwenden. Spektrum 4 bei $-2V$ zeigt ein stark verändertes Verhalten, das wahrscheinlich durch Reduktion von Nitrat hervorgerufen wird. Da hier also andere Vorgänge die Impedanz der Elektrode bestimmen, ist nicht zu erwarten, daß sich dieses Spektrum mit derselben Ersatzschaltung simulieren läßt wie die bei höheren Potentialen aufgenommenen Spektren.

6.4 Impedanzspektren bei alternierender Polarisation

Von den alternierend bei anodischer und kathodischer Polarisation nacheinander aufgenommenen Impedanzspektren sind die bei anodischer Polarisation in Abb.6.4 und die bei kathodischer Polarisation in Abb.6.5 dargestellt. Die Spektren sind in Potentialbereich von $-1V$ bis $1,5V$ ähnlich den bisher betrachteten Spektren. Bei stärkerer kathodischer Polarisation treten erhebliche Abweichungen auf. Es zeigt sich, daß das Elektrodenverhalten hier stark von der Vorgeschichte der Elektrode abhängt.

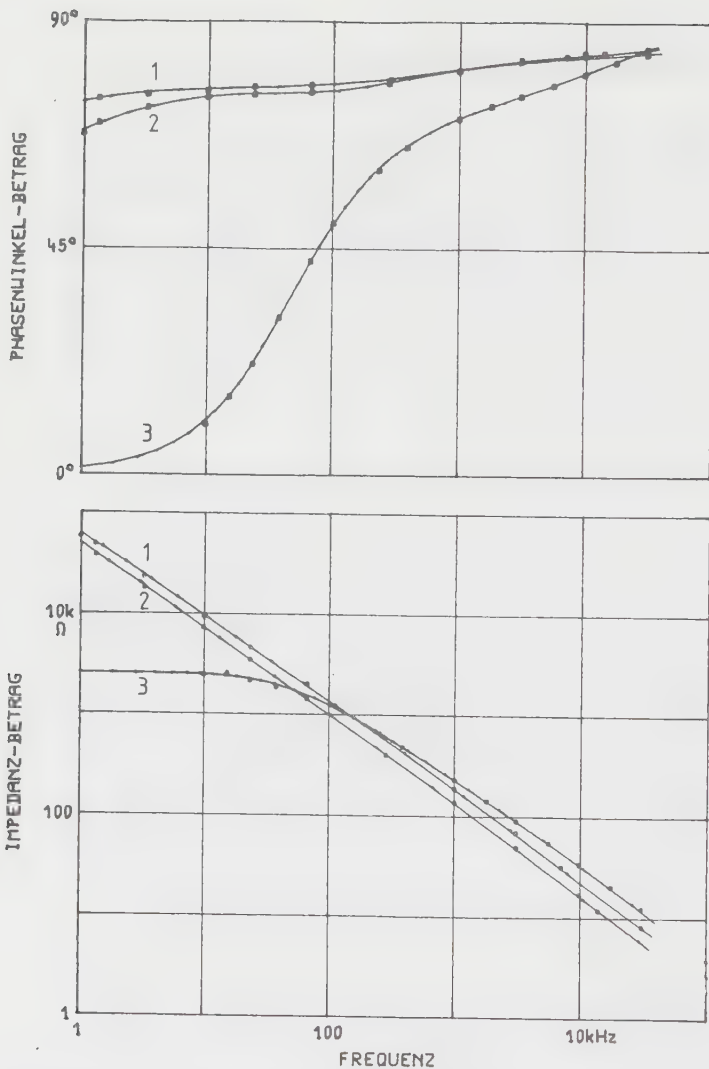


Abb.6.4

Al/Nitratschmelze bei 170°C, stromlos und bei anodischer Polarisation aufgenommene Spektren. Zwischen der Aufnahme von je zwei Kurven wird (alternierend) ein Potential mit umgekehrtem Vorzeichen aufgeprägt (Spektren in Abb.6.5).

Kurve	Potential/V	Gleichstrom/ μ A
1	0	0,04
	0,5	0,17
	1	0,37
	1,5	1,20
2	2	34,0

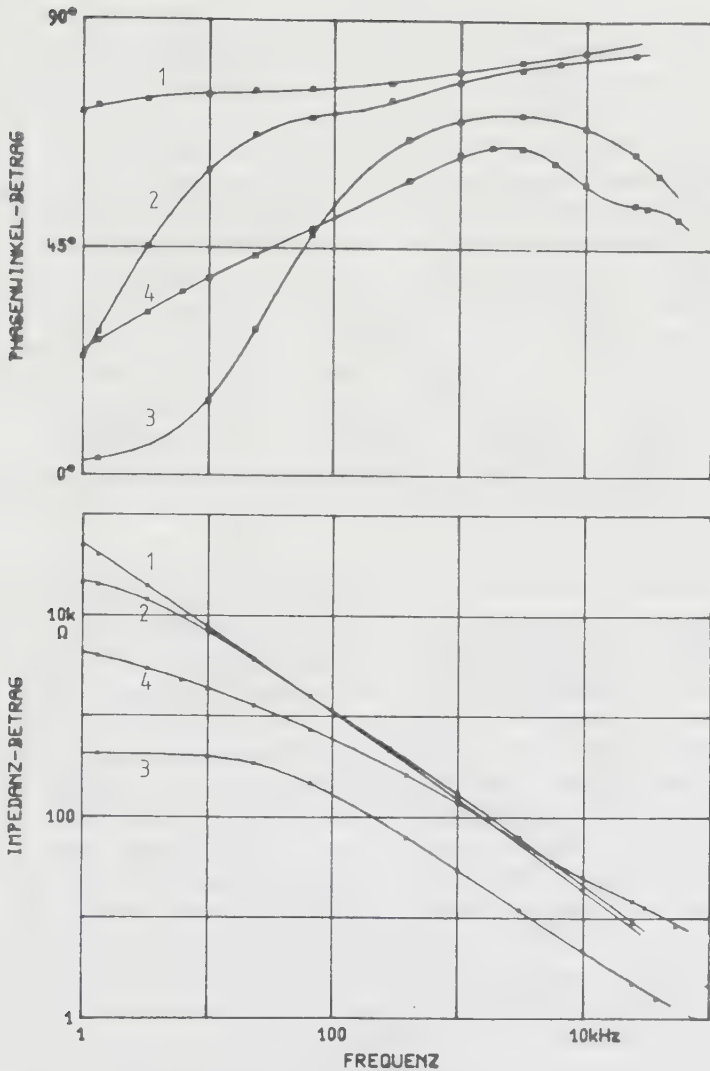


Abb.6.5 Al/Nitratschmelze bei 170°C, bei kathodischer Polarisation nach vorausgehender anodischer Polarisation mit demselben Betrag des Potentials aber umgekehrten Vorzeichen (Abb.6.4) aufgenommene Spektren.

Kurve	Potential/V	Gleichstrom/μA
1	-0,5	-0,03
2	-1	-0,79
3	-1,5	-54,0
4	-2	-375

6.5 Langzeitverhalten bei konstanter anodischen Polarisation

Zeitliche Änderungen des Zustands des Aluminiums in der Schmelze nach Einstellung eines konstanten Potentials wurden durch wiederholte Aufnahmen von Impedanzspektren jeweils in einem Zeitintervall von einem Tag untersucht. Dabei wurde ausgehend von einem Potential von 0V nach jeweils 24 h das Potential um 0,5V erhöht bis 2V erreicht waren und dann das Potential wieder in einer Stufe auf 0V abgesenkt. In jedem Zeitintervall mit konstantem Potential wurden mehrere Spektren aufgenommen. In den Abb.6.7 bis 6.11 sind je drei Spektren dargestellt: Spektrum 1 unmittelbar nach der Potential-einstellung, Spektrum 2 zwei Stunden später und Spektrum 3 am Ende des Zeitintervalls von 24 h, unmittelbar vor der nächsten Potentialeinstellung.

In Abb.6.6 ist der während der Langzeit-Polarisation fließende Gleichstrom dargestellt. Nach Potentialerhöhung nimmt er immer plötzlich zu, da die Überspannung ansteigt. Anschließend nimmt er bei Potentialen unter 2V allmählich ab. Die Hemmung der anodischen Reaktionen nimmt dabei also zu. Dies läßt -wie in Kap.6.2- auf Wachstum der Deckschicht schließen. Bei 2V nimmt der Strom dagegen ausgehend von etwa $3\mu\text{A}$ steil zu, erreicht nach etwa 2 h sein Maximum von etwa $100\mu\text{A}$ und nimmt dann allmählich auf einen stationären Wert von etwa $40\mu\text{A}$ ab. Offenbar verändert sich dabei die Passivschicht, so daß sie die Korrosion weniger hemmt, denn anschließend ist bei 0V der Strom mit etwa $1\mu\text{A}$ anfangs noch deutlich höher als bei 0V vor der anodischen Langzeit-Polarisation, wo er um etwa $0,03\mu\text{A}$ beträgt. Ähnliche Werte nimmt der Strom allmählich an. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten des Stroms bei 2V ist, daß die Passivschicht mit wachsender Dicke in der Schmelze durch zunehmende mechanische Spannungen und/oder bei erhöhter Feldstärke durch elektrische Durchschläge beschädigt wird. Die Passivschicht heilt dann bei 0V langsam wieder aus.

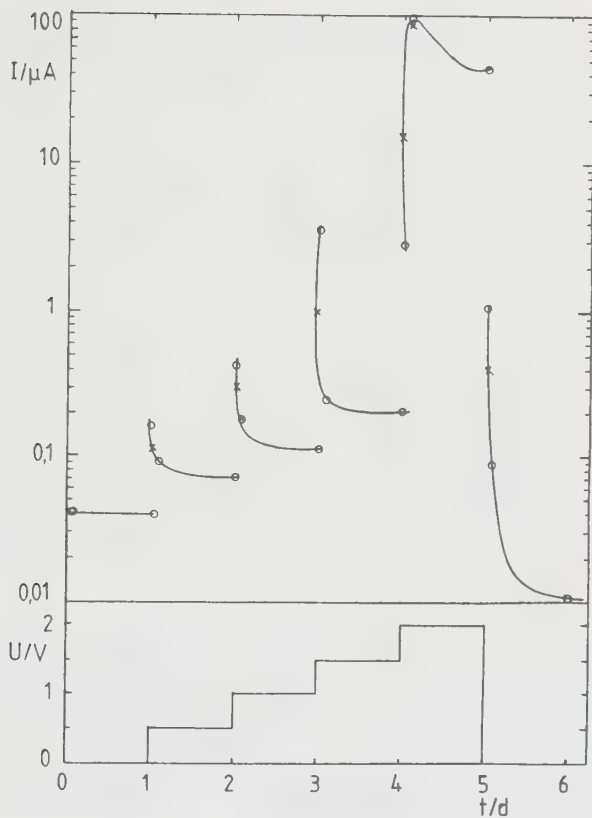


Abb.6.6 Stromverlauf während Langzeit-Polarisation von Aluminium in Nitratschmelze

- I zu Beginn der Aufnahme eines Spektrums
- × I am Ende der Aufnahme eines Spektrums
(nach 15 min)

Beim Potential 0V und bei 0,5V (Abb.6.7) ändern sich die Spektren sehr wenig. Bei 0,5V nimmt die Impedanz in 24 h bei tiefen Frequenzen etwas zu. Bei 1V (Abb.6.8) ist die Änderung am Anfang stärker. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß der Verlustfaktor p und die Zeitkonstante τ der Young-Impedanz //57/, d.h. die elektrischen Eigenschaften der Passivschicht, sich ändern. Ähnlich, wenn auch weniger ausgeprägt, ist das Verhalten bei 1,5V (Abb.6.9). Drastische Änderungen ergeben sich bei 2V (Abb.6.10). Hier entspricht das Verhalten anfangs noch dem bei tieferen Potentialen. Innerhalb von 2 h nach der Potentialeinstellung setzt dann aber eine weitgehende Änderung ein, die dem Verhalten des Stroms entspricht. Ein Vergleich mit den Impedanzspektren bei anschließend eingestelltem Potential von 0V zeigt, daß bei hohen Potentialen um 2V die elektrischen Eigenschaften der Deckschicht stark verändert werden. Der ursprüngliche Zustand der Elektrode bei 0V (vgl. Abb.6.7 , Kurve 1) stellt sich erst nach langer Zeit ein. Auch dies entspricht dem Verhalten des Stroms.

Die Spektren, deren Gestalt im Vergleich zu den Spektren der passiven, ideal polarisierbaren Elektrode stark verändert ist, lassen sich auch nicht mit dem Youngschen Modell der Deckschicht beschreiben. Dies gilt besonderes für die bei 2V aufgenommenen Spektren 2 und 3 nach 2 h und 24 h in Abb.6.10 und für die anschließend bei 0V innerhalb von 2 h aufgenommenen Spektren 1 und 2 in Abb.6.11.

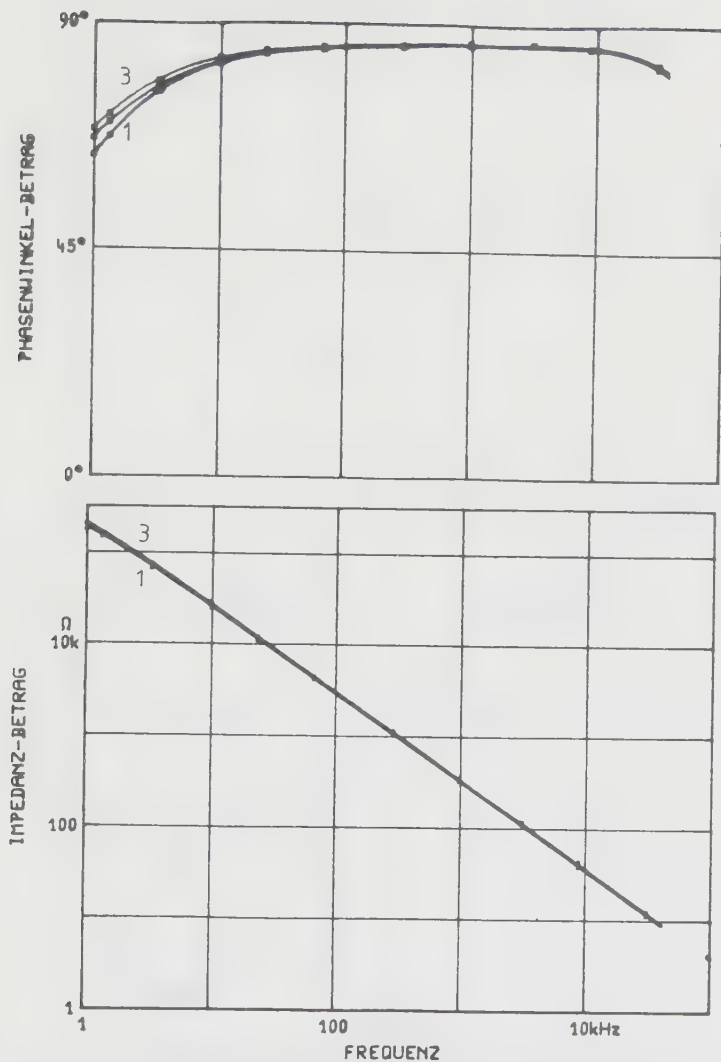


Abb. 6.7 Al/Nitratschmelze bei 170°C, Langzeitverhalten, bei konstantem Potential von 0,5V aufgenommene Spektren

Kurve	Zeit/min	Gleichstrom/ μ A
1	1	0,14
2	120	0,09
3	1440	0,07

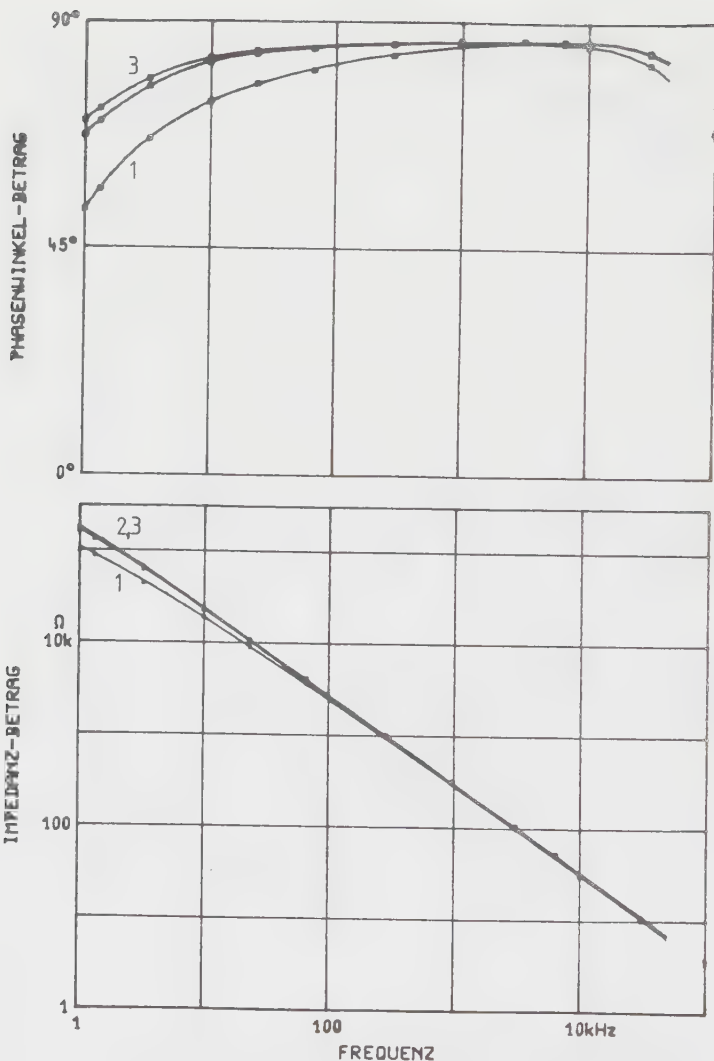


Abb. 6.8 Al/Nitratschmelze bei 170°C, Langzeitverhalten, bei konstantem Potential von 1,0V aufgenommene Spektren

Kurve	Zeit/min	Gleichstrom/ μ A
1	1	0,36
2	120	0,18
3	1440	0,12

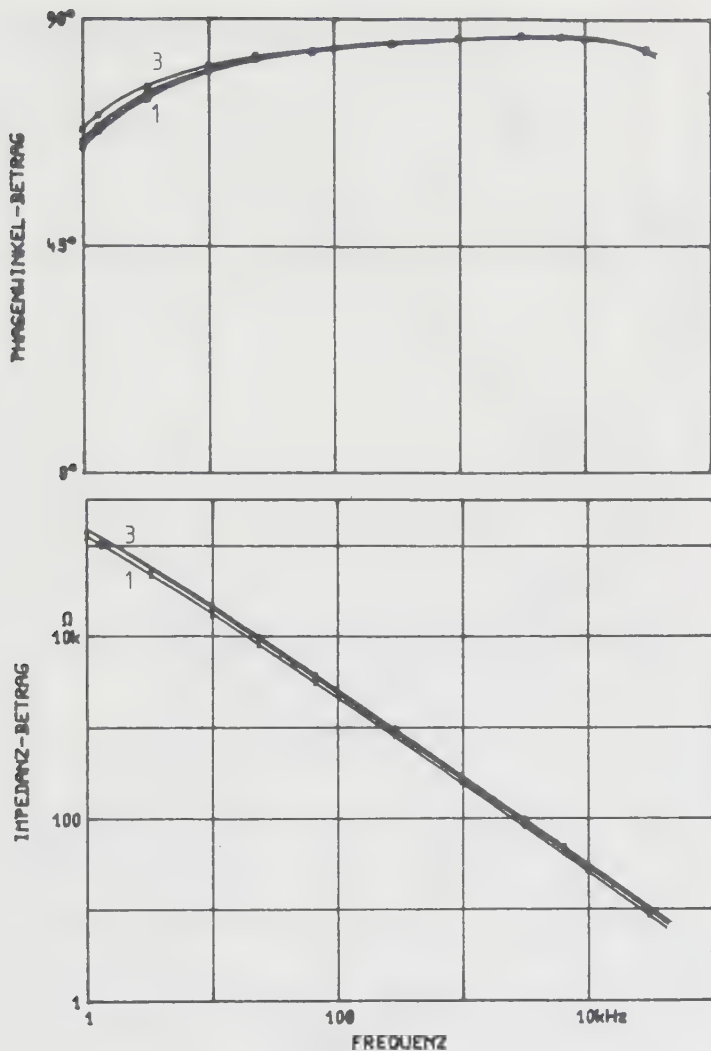


Abb. 6.9 Al/Nitratschmelze bei 170°C, Langzeitverhalten, bei konstantem Potential von 1,5V aufgenommene Spektren

Kurve	Zeit/min	Gleichstrom/ μ A
1	1	1,2
2	120	0,25
3	1440	0,20

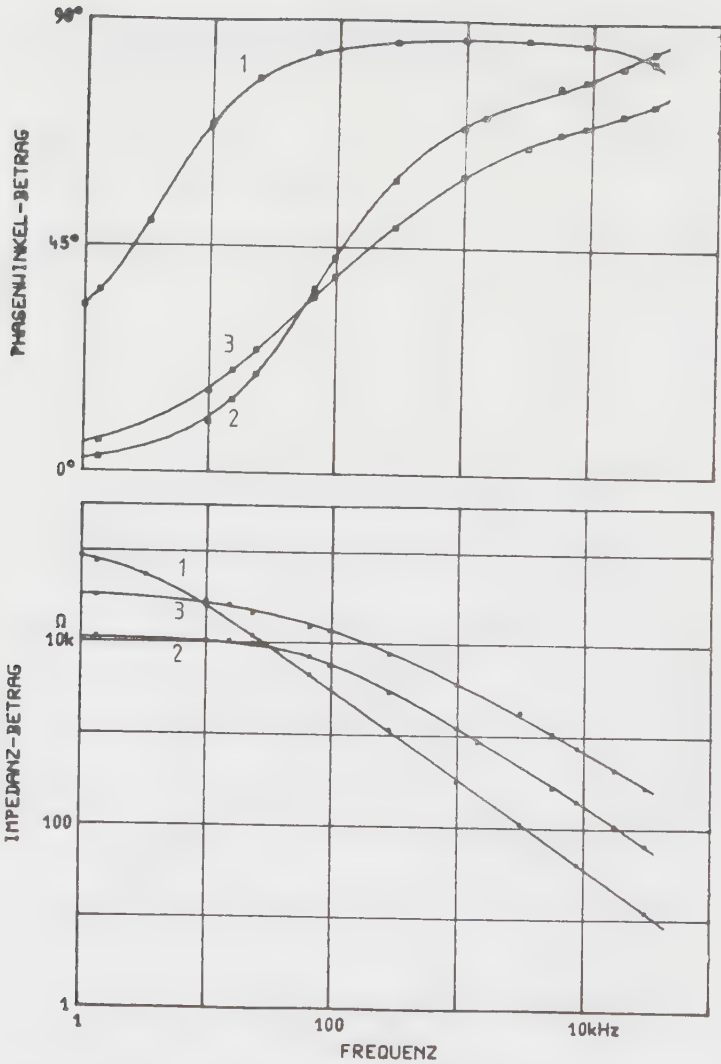


Abb.6.10 Al/Nitratschmelze bei 170°C, Langzeitverhalten, bei konstantem Potential von 2,0V aufgenommene Spektren

Kurve	Zeit/min	Gleichstrom/ μ A
1	1	9
2	120	93
3	1440	43

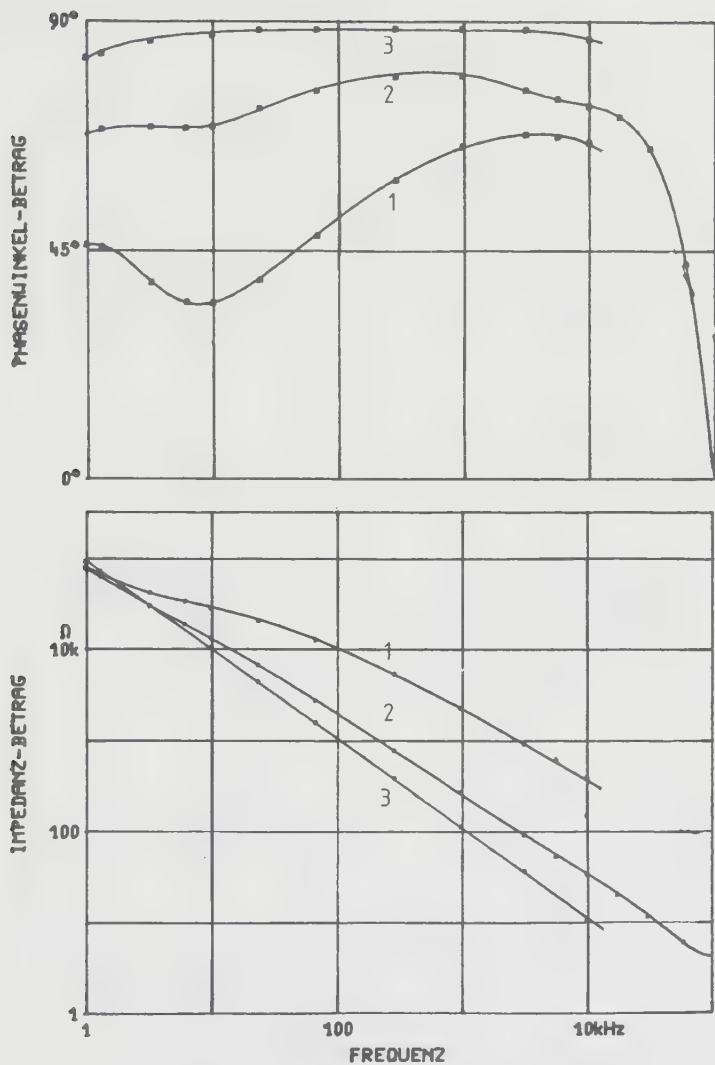


Abb.6.11 Al/Nitratschmelze bei 170°C, Langzeitverhalten, bei OV nach anodischer Polarisation mit 2V aufgenommene Spektren

Kurve	Zeit/min	Gleichstrom/ μ A
1	1	0,73
2	120	0,09
3	1440	0,01

7. Ermittlung der Parameter an Aluminium

7.1. Ersatzschaltungen zur Auswertung der Impedanzspektren

Für die Auswertung von Impedanzspektren geeignete Ersatzschaltungen werden durch Analyse der Gestalt der gemessenen Kurven entwickelt. Dazu wird im Spektrum zunächst vor allem der Phasenwinkelverlauf betrachtet, der besonders deutlich das Frequenzverhalten der einzelnen Impedanzelemente (vgl. Tab.4.1) erkennen läßt. Deshalb wird auch im Rechenprogramm zunächst nur die Phasenwinkelkurve optimiert (vgl.Kap.4.1).

Bereits in den vorigen Kapiteln 6.2 bis 6.5 wurde darauf hingewiesen, daß nicht für alle Spektren eine einzige Ersatzschaltung für die Auswertung verwendet werden kann.

Fast alle Spektren lassen sich mit einer Ersatzschaltung von Typ A in Abb. 7.1 auswerten. Sie enthält eine Young-Impedanz als Deckschicht-Impedanz (Kap.4.2), die die Umladung des Deckschicht-Verlustkondensators beschreibt. Parallel dazu liegt eine Teilimpedanz Z^* , die die parallel ablaufenden Prozesse (z.B. Elektrodenreaktionen) berücksichtigt.

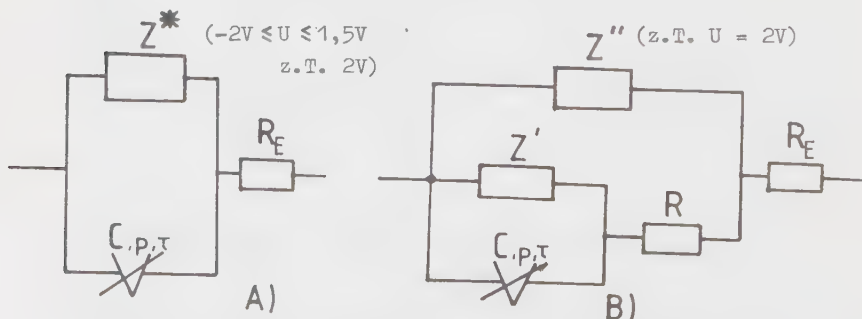
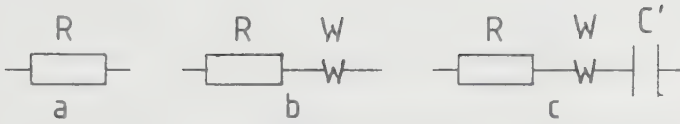


Abb.7.1 Aufbau der zur Auswertung der Impedanzspektren entwickelten Ersatzschaltungen aus Teilschaltungen. Typ A für die meisten Spektren anwendbar. Nur einige Spektren bei 2V anodischer Polarisation erfordern Typ B.

Teil I



Teil II

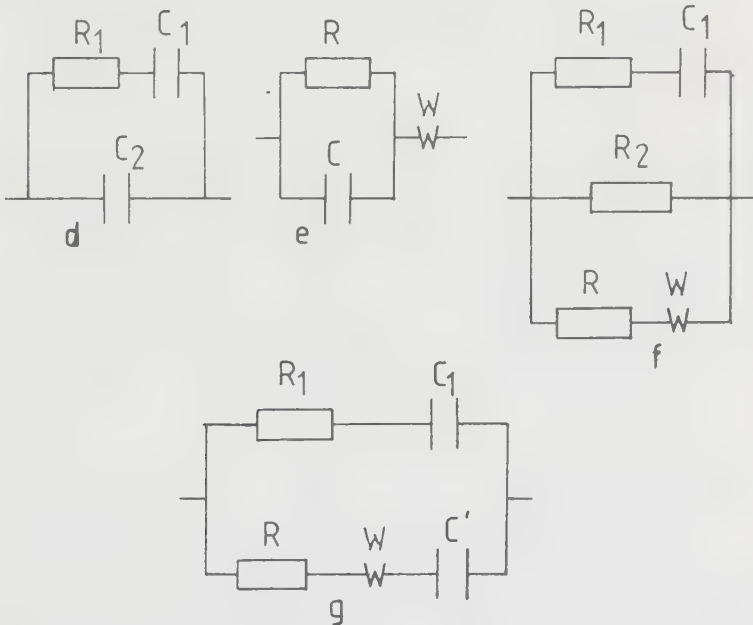


Abb.7.2 Teilschaltung Z^* parallel zur Deckschicht-Impedanz in Abb.7.1 A

Teil I :
(a,b,c)

- Stufen-Polarisation außer bei -2V
- Alternierende Polarisation von -0,5V bis 1,5V
- Langzeit-Polarisation bis 1,5V, bei 2V kurz nach Potentialeinstellung und bei 0V nach 24 h

Teil II :
(d,e,f,g)

- Alternierende Polarisation kathodisch von -1V bis -2V,
- Stufen-Polarisation bei -2V und (Schaltung g) bei 0V bis ca. 2 h nach 2V anodischer Polarisation

Tabelle 7.1 Ersatzschaltungen Typ A a-g und Typ B nach Abb.7.1 und 7.2 für die Auswertung der Impedanz-Spektren. Erzielte Genauigkeit: mittlere Abweichung des Phasenwinkels vom Meßwert (in Grad). Polarisation in Stufen (Abb.6.2-3), alternierend (Abb.6.4-5), Langzeit (Abb.6.6-10). Zeit von Potentialeinstellung bis Beginn der Impedanzmessung. Meßdauer für ein Spektrum 15 min.

Polarisation	Stufen		alternierend		Langzeit		
	20 min	40 min	20 min	40 min	1 min	2 h	24 h
-2V	f $\pm 0,26^\circ$	f $\pm 0,30^\circ$	f $\pm 0,16^\circ$	f $\pm 0,16^\circ$			
-1,5V	a $\pm 0,20^\circ$	a $\pm 0,19^\circ$	e $\pm 0,12^\circ$	e $\pm 0,14^\circ$			
-1V	a* $\pm 0,20^\circ$	a $\pm 0,20^\circ$	d* $\pm 0,25^\circ$	d $\pm 0,27^\circ$			
-0,5	a $\pm 0,26^\circ$	a $\pm 0,24^\circ$	c $\pm 0,20^\circ$	c $\pm 0,20^\circ$			
0V	a $\pm 0,20^\circ$	a $\pm 0,20^\circ$	c $\pm 0,26^\circ$	c $\pm 0,26^\circ$	b $\pm 0,25^\circ$	b $\pm 0,25^\circ$	b $\pm 0,25^\circ$
0,5V	a $\pm 0,26^\circ$	a $\pm 0,27^\circ$	c $\pm 0,19^\circ$	c $\pm 0,18^\circ$	b $\pm 0,28^\circ$	b $\pm 0,25^\circ$	b $\pm 0,22^\circ$
1V	a $\pm 0,20^\circ$	a $\pm 0,30^\circ$	c $\pm 0,20^\circ$	c $\pm 0,20^\circ$	b $\pm 0,40^\circ$	b $\pm 0,19^\circ$	b $\pm 0,22^\circ$
1,5V	a $\pm 0,33^\circ$	a $\pm 0,30^\circ$	c $\pm 0,20^\circ$	c $\pm 0,20^\circ$	b $\pm 0,17^\circ$	b $\pm 0,20^\circ$	b $\pm 0,24^\circ$
2V	b* $\pm 0,20^\circ$	b $\pm 0,29^\circ$	B $\pm 0,22^\circ$	B $\pm 0,29^\circ$	b* $\pm 0,26^\circ$	B' $\pm 0,39^\circ$	B' $\pm 0,25^\circ$
OV					g* $\pm 0,22^\circ$	g* $\pm 0,24^\circ$	b $\pm 0,26^\circ$

* Erhebliche Unterschiede zwischen Spektrum bei steigender und bei fallender Frequenz

In Serie dazu liegt der Widerstand R_E der Schmelze zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde. Bei vielen Spektren ist R_E unbestimmbar, weil es im Vergleich zur übrigen Impedanz der Elektrode im ganzen Frequenzbereich zu klein ist.

Ein anderer Typ B von Ersatzschaltung (Abb.7.1) ist nur für einige Spektren bei starker anodischer Polarisierung mit 2V erforderlich, und zwar bei alternierender Polarisierung und bei langandauernder Polarisierung. Hier ist eine Aufteilung in die Deckschicht-Impedanz und eine parallele Teilimpedanz nicht möglich.

Bei den übrigen Impedanzspektren läßt sich die Teilimpedanz Z^* parallel zur Deckschicht-Impedanz ebenfalls nicht mit einer einheitlichen Schaltung beschreiben. In Abb.7.2 sind die 7 verschiedenen Schaltungen für die Teilimpedanz dargestellt, die zur Auswertung verwendet wurden. Von diesen Schaltungen sind allerdings die meisten nur in Anschluß an große Polarisierungsänderung von mindestens 2V erforderlich. In Tab.7.1 ist zusammengestellt, welche Schaltung der Teilimpedanz zur Auswertung der Spektren benutzt wurde.

Während in Stufen steigender anodischer oder kathodischer Polarisierung bis $\pm 1,5V$ ist die einfachste Ersatzschaltung mit einem Widerstand als Teilimpedanz Z^* (Abb.7.2a) zur Beschreibung aller gemessenen Spektren ausreichend. Bei 2V anodisch kommt eine Warburg-Impedanz in Serie hinzu (Abb.7.2b). Bei kathodischer Polarisierung mit $-2V$ kommt zu diesem Zweig ein paralleler Zweig hinzu (Abb.7.2f).

Komplizierter ist die Gestalt der Spektren bei abwechselnd anodischer und kathodischer (alternierender) Polarisierung. Hier ist bei Polarisierung von $-0,5V$ bis $1,5V$ zusätzlich eine relativ niedrige Kapazität C' in Serie zu Widerstand R und Warburg-Impedanz W erforderlich, so daß die zur Young-Impedanz parallele Teilimpedanz bereits bei mittleren Frequenzen über etwa 100Hz den Charakter einer Kapazität annimmt, die neben der Young-Impedanz kann mehr den Kurvenverlauf beeinflusst.

Bei stärkerer kathodischer Polarisierung wird das Verhalten bei $-1,5V$ etwas komplizierter und bei $-2V$ lassen sich die Spektren mit derselben Ersatzschaltung beschreiben (Abb.7.2f) wie bei in Stufen erreichter Polarisierung mit $-2V$. Bei starker anodischer Polarisierung mit $2V$ ist Typ B der Ersatzschaltung (Abb.7.1) erforderlich. Die Unterschiede des Verhaltens bei Stufen-Polarisierung und alternierender Polarisierung wird wahrscheinlich durch die in diesem Fall große Änderung der Spannung beim Einstellen der neuen Polarisierung verursacht.

Im Falle der Zeitabhängigkeit bei langandauernder anodischer Polarisierung (Spektren in Abb.6.6 bis 6.10) sind die bei $1,5V$ aufgenommenen Spektren alle mit Typ A und der Teilimpedanz Z^* (Abb.7.2b) auswertbar. Das Verhalten bei $2V$ wird nach längeren Zeiten (ab 2h) ähnlich dem bei alternierender Polarisierung. Rückkehr zum fast stromlosen Zustand ist mit einer länger andauernden Änderung des Zustandes der Elektrode verbunden. Erst nach längerer Zeit von weit mehr als 2h verhält sich die Elektrode wieder ähnlich wie vor der Polarisierung.

Die Auswertung der Deckschicht-Impedanz, die parallel zu dieser Teilimpedanz liegt, ist im allgemeinen umso sicherer möglich, je einfacher die Teilimpedanz aufgebaut ist und je höher ihre Beträge im untersuchten Frequenzbereich sind, je besser also die Elektrode polarisierbar ist.

7.2. Einfluß einzelner Impedanzelemente auf dem Verlauf der Spektren

Für drei Beispiele von optimierten Impedanzspektren wird in den Abb.7.3 bis 7.5 gezeigt, wie der Kurvenverlauf beeinflusst wird, wenn man die Schaltung dadurch vereinfacht, daß man Impedanzelemente wegläßt oder vereinfacht. Es zeigt sich, daß dabei nicht nur die Abweichung der berechneten Kurven von den Meßkurven vergrößert sind, sondern daß sich auch die Gestalt der Kurve wesentlich verändert.

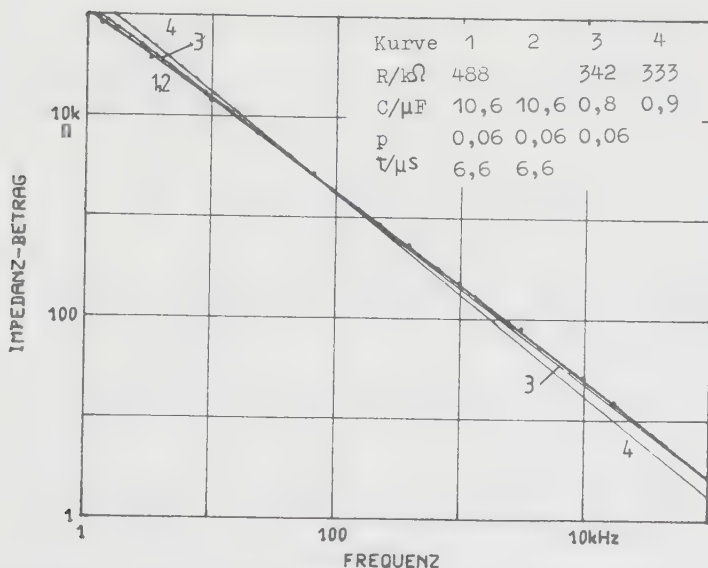
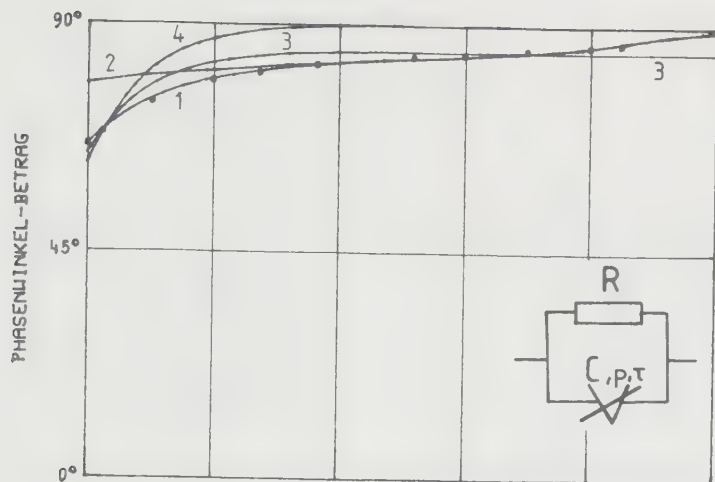


Abb.7.3 Einfluß der Parameter R,C,p,τ (Abb. 7.2a.) auf die Optimierung eines Spektrums bei anodischer Polarisation mit 1,5V (20 min nach 0,5V Stufe):

- Kurve 1: optimiert mit vollständiger Schaltung
- Kurve 2: dieselbe Schaltung wie bei Kurve 1 ohne parallelen Widerstand (R).
- Kurve 3: optimiert bei Ersatz der Young-Impedanz durch Verlust-Kapazität(C,p ohne τ) mit parallelem Widerstand (R).
- Kurve 4: dieselbe Schaltung wie bei Kurve 3 mit reiner Kapazität (C, p=0)

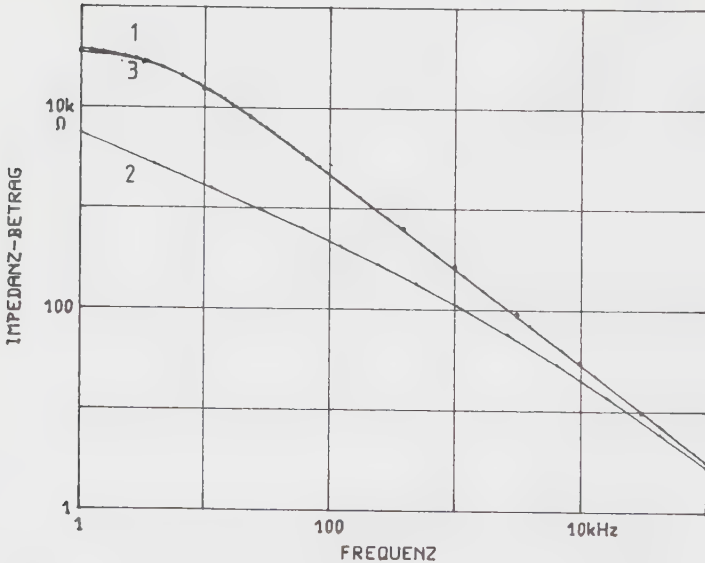
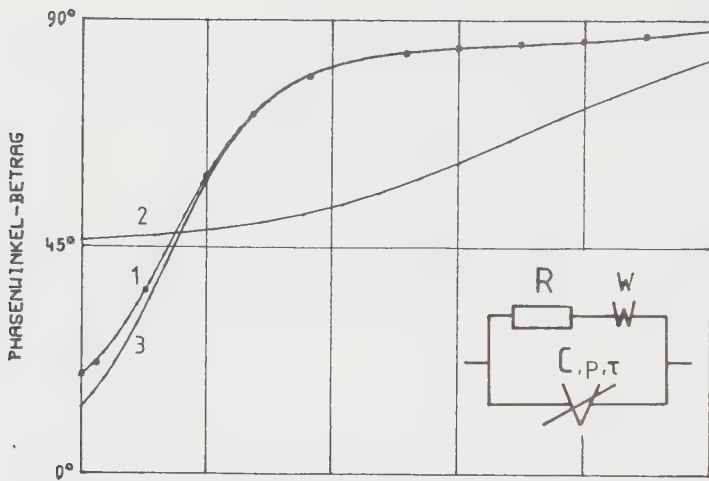


Abb.7.4 Einfluß der Parameter R und W (Abb. 7.2b) auf das Spektrum bei anodischer Polarisation mit 2V (20 min nach 1,5V):

Kurve 1: optimiert (Tab.7.2).

Kurve 2: R=0 sonst gleiche Parameter wie Kurve 1

Kurve 3: W=0 sonst gleiche Parameter wie Kurve 1

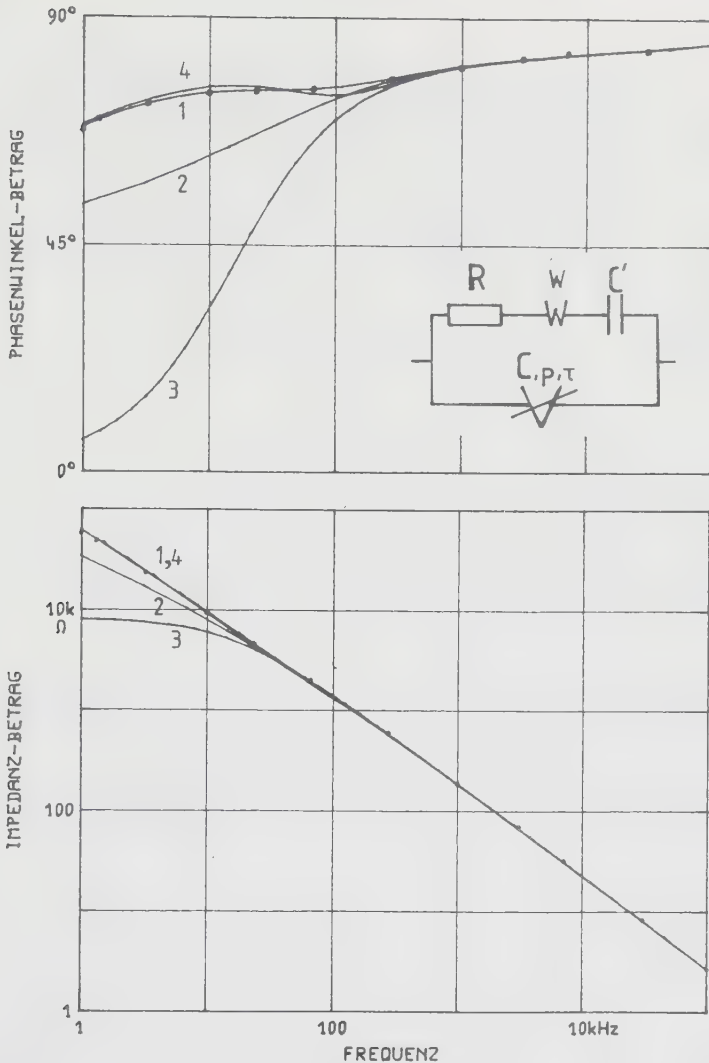


Abb.7.5 Einfluß der Parameter R, W und C' (Abb.7.2c) auf das optimierte Spektrum bei anodischer Polarisierung mit 1,5V (20 min nach kathodischer Polarisierung mit -1V)

- Kurve 1: optimiert (Tab.7.3)
 Kurve 2: ohne C' sonst gleiche Parameter wie Kurve 1
 Kurve 3: ohne C' und ohne W, sonst gleiche Parameter wie Kurve 1
 Kurve 4: ohne W, sonst gleiche Parameter wie Kurve 1

In Abb.7.3 ist zu erkennen, daß bei mittleren und hohen Frequenzen nur mit einer Young-Impedanz Kongruenz erzielt werden kann und bei tiefen Frequenzen ein paralleler Widerstand R nötig ist. In Abb.7.4 wird gezeigt, wie sich die bei starker anodischer Polarisierung nötige Warburg-Impedanz bei tieferen Frequenzen deutlich bemerkbar macht. In Abb.7.5 kann man erkennen, daß die bei nicht zu starker alternierender Polarisierung in der Phasenwinkel-Kurve auftretende Welle bei 100Hz durch die zusätzliche zweite Kapazität C' beschrieben wird (Kurve 4). Ihr Einfluß wird durch die Warburg-Impedanz geglättet.

7.3. Auswertung bei Polarisierung in Stufen

Im Potentialbereich von -1,5V bis 1,5V bei Änderungen in Stufen von 0,5V lassen sich alle Spektren nach einem einheitlichen Schaltungstyp auswerten. Zur Deckschicht-Impedanz kommt ein einfacher paralleler Zweig Z^* aus bis zu zwei Impedanzelementen hinzu (Tab.7.2).

Die Deckschicht-Impedanz läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit durch eine Young-Impedanz mit dem Parameter C , p , τ beschreiben. Kapazität C und relative Eindringtiefe p nehmen mit steigendem Potential oberhalb von 0V ein wenig ab, was auf ein Dickenwachstum der Schicht um etwa 20% schließen läßt.

Der parallele Zweig Z^* besteht bis 1,5V aus einem Widerstand R (Schaltung Abb.7.2), der mit steigender anodischer und kathodischer Polarisierung stark abnimmt und zwischen 0V und 0,5V unbestimmbar groß wird. Hier verhält sich die Elektrode als reine Deckschicht-Impedanz. Die Größe des Widerstandes R nimmt ab mit steigendem Betrag des anodischen und kathodischen Gleichstroms.

Bei starker anodischer Polarisierung mit 2V macht sich zusätzlich im Serie zu R eine Warburg-Impedanz bemerkbar (Abb.7.2b). Eine solche Warburg-Impedanz ist in allgemeinen auf Diffusion eines Teilnehmers an einer Durchtrittsreaktion zurückzuführen /64/.

Bei starker kathodischer Polarisierung mit $-2V$ ist das Verhalten wesentlich komplizierter. Offenbar ist sie durch kathodische Reduktion von Nitrat bedingt. In der Schaltung f (Abb.7.2) macht sich dies durch zwei weitere Parallelzweige bemerkbar, von denen der eine aus einem Widerstand R_1 in Serie zu einer Kapazität C_1 und der andere aus einem Widerstand R_2 besteht.

7.4. Auswertung bei alternierender Polarisierung

Im Bereich von $1V$ anodischer Polarisierung bis $-0,5V$ kathodischer Polarisierung bleibt hier das Verhalten der Elektrode fast unverändert (Abb.6.4 Kurve 1 und Abb.6.5 Kurve 1). Im Vergleich zur Polarisierung in Stufen wären bei $0V$ und $0,5V$ übereinstimmende Spektren zu erwarten, da die Vorgeschichte gleich war. Trotzdem ist das Verhalten komplizierter. Der Phasenwinkel hat in ganzen Frequenzbereich einen etwas niedrigeren Betrag und zeigt eine schwach ausgebildete Stufe in Bereich zwischen $100Hz$ und $1kHz$. Die Spektren können in ganzen Bereich zwischen $-0,5V$ und $1,5V$ mit der einheitlichen Schaltung c (Abb.7.2) ausgewertet werden. Diese enthält als Teilschaltung Z^* parallel zur Deckschicht-Impedanz eine Serienschaltung aus einem Widerstand R , einer Warburg-Impedanz W und einer (im Vergleich zu C kleinen) Kapazität C' von weniger als $0,6\mu F$. In Abb.7.5 wurde gezeigt, daß die Teilschaltung c (Abb.7.2) nur die genannte Stufe hervorruft.

Da diese Spektren bei alternierender Polarisierung bei tiefen Frequenzen einen nicht weniger kapazitiven Charakter haben als bei Stufen-Polarisierung, stellt der Parallelzweig c wahrscheinlich nur eine Korrektur des Deckschicht-Verhaltens dar, das hier nicht genau dem einer Young-Impedanz entspricht. Trotzdem liegen die Deckschicht-Kapazität C und die relative Eindringtiefe p in Rahmen der Reproduzierbarkeit der Elektrozustände im erwarteten Wertebereich (Tab.7.2 und 7.3). Unterschiede ergeben sich für die Zeitkonstante τ , die durch die Leitfähigkeit der Schicht am Rande beeinflusst wird.

Tabelle.7.2 Mit Schaltung a bzw. b (Abb.7.2) optimierte Parameter bei Polarisation in Stufen im Bereich -1,5V bis 2V, 20 min und 40 min nach Potential-einstellung. Fehlende Werten bedeuten: ungestimmbar groß

U/V	I/ μ A	t/min	C/ μ F	p.100	τ/μ s	R/k Ω	W/k Ω s ^{-1/2}
0	0,03	20	0,82 $\pm 0,1$	6,3	5,4 $\pm 1,0$		
		40	0,82 $\pm 0,1$	6,3	5,4 $\pm 1,0$		
0,5	0,13	20	0,80 $\pm 0,1$	6,7	7,0 $\pm 1,4$		
		40	0,77 $\pm 0,1$	6,4	7,1 $\pm 1,4$		
1,0	0,30	20	0,69 $\pm 0,04$	5,7	7,2 $\pm 1,7$	588 ± 32	
		40	0,70 $\pm 0,04$	5,8	7,2 $\pm 1,7$	814 ± 62	
1,5	0,63	20	0,60 $\pm 0,01$	5,7	6,6 $\pm 1,3$	488 ± 20	
		40	0,61 $\pm 0,03$	5,7	6,3 $\pm 1,3$	650 ± 34	
2,0	18	20	0,50 $\pm 0,01$	4,6	1,8 $\pm 0,5$	37,3 $\pm 0,8$	14,4 $\pm 1,2$
		40	0,48 $\pm 0,01$	4,6	1,9 $\pm 0,5$	19,9 $\pm 0,3$	17,4 $\pm 0,7$
-0,5	-0,02	20	0,74 $\pm 0,11$	5,6	4,2 $\pm 1,4$	1390 ± 190	
		40	0,74 $\pm 0,11$	5,6	4,2 $\pm 1,4$	1390 ± 190	
-1,0	-2	20	0,63 $\pm 0,01$	5,0	0,17 $\pm 0,04$	49 $\pm 1,0$	
		40	0,65 $\pm 0,02$	5,0	0,16 $\pm 0,03$	57,5 $\pm 1,2$	
-1,5	-34	20	0,76 $\pm 0,01$	6,0	0,19 $\pm 0,03$	7,1 $\pm 0,1$	
		40	0,96 $\pm 0,02$	5,5	0,19 $\pm 0,03$	3,9 $\pm 0,1$	

Tabelle 7.3 Mit Schaltung c (Abb.7.2) optimierte Parameter bei alternierender Polarisierung, anodisch bis 1,5V und kathodisch bis -0,5V

U/V	I/ μ A	t/min	C/ μ F	p.100	τ/μ s	R/ $k\Omega$	$W/k\Omega s^{-1/2} C'/\mu F$	
0	0,04	20	0,81	5,9	1,0	1,60	154	0,56
			$\pm 0,1$		$\pm 0,2$	$\pm 1,5$	± 28	$\pm 0,07$
	0,04	40	0,81	5,9	1,0	1,60	154	0,56
			$\pm 0,1$		$\pm 0,2$	$\pm 1,5$	± 28	$\pm 0,07$
0,5	0,17	20	0,79	6,7	2,4	5,1	164	0,21
			$\pm 0,16$		$\pm 0,3$	$\pm 3,0$	± 86	$\pm 0,04$
	0,14	40	0,84	6,6	2,8	4,40	160	0,26
			$\pm 0,13$		$\pm 0,4$	$\pm 2,6$	± 68	$\pm 0,04$
1,0	0,37	20	0,64	6,2	1,0	5,92	180	0,24
			$\pm 0,09$		$\pm 0,1$	$\pm 3,2$	± 62	$\pm 0,04$
	0,34	40	0,64	6,2	1,0	5,92	180	0,24
			$\pm 0,09$		$\pm 0,1$	$\pm 3,2$	± 62	$\pm 0,04$
1,5	1,2	20	0,55	6,3	0,45	16,0		0,134
			$\pm 0,09$		$\pm 0,03$	$\pm 3,8$		$\pm 0,01$
	0,88	40	0,56	6,2	0,48	8,5	148	0,23
			$\pm 0,08$		$\pm 0,05$	$\pm 3,4$	± 78	$\pm 0,03$
-0,5	-0,03	20	0,79	6,8	4,5	1,2	153	0,58
			$\pm 0,09$		$\pm 0,7$	$\pm 1,1$	± 24	$\pm 0,07$
	-0,03	40	0,79	6,8	4,5	1,2	153	0,58
			$\pm 0,09$		$\pm 0,7$	$\pm 1,1$	± 24	$\pm 0,07$

Tabelle 7.4 Parameter bei alternierender Polarisation, bei -1V mit Schaltung d (Abb.7.2) und bei -1,5V mit Schaltung e optimiert

U/V	I/ μ A	t/min	C/ μ F	p.100	τ/μ s	R/k Ω	W/k Ω s ^{-1/2}	C ₁ / μ F	C ₂ / μ F	R _E / Ω
-1,0	-0,79	20	0,46	7,9	0,49	6,8		0,16	0,18	
			$\pm 0,04$		$\pm 0,01$	$\pm 1,2$		$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	
	-0,79	40	0,46	7,9	0,48	8,3		0,15	0,18	
			$\pm 0,04$		$\pm 0,01$	$\pm 1,7$		$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	
-1,5	-54	20	9,02	10	0,64	44	9,5	0,56		0,5
			$\pm 0,09$		$\pm 0,01$	± 23	$\pm 1,6$	$\pm 0,06$		$\pm 0,01$
	-118	40	17,9	10,5	0,63	2,92	2,36	1,54		0,6
			$\pm 0,8$		$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,3$	$\pm 0,12$		$\pm 0,03$

Tabelle 7.5 Mit Schaltung f (Abb.7.2) optimierte Parameter bei kathodischer Polarisation mit -2V in Stufen und alternierend (untere vier Zeilen)

U/V	I/ μ A	t/min	C/ μ F	p.100	τ/μ s	R/ Ω	W/ Ω s ^{1/2}	R ₁ / Ω	C ₁ / μ F	R ₂ / $k\Omega$	R _F / Ω
-2,0	-560	20	5,82 $\pm 0,1$	9,7	0,51 $\pm 0,02$	9,8 $\pm 1,2$	1,61 $\pm 0,06$	252 ± 38	5,7 $\pm 1,6$	0,99 $\pm 0,13$	0,17 $\pm 0,03$
	-510	40	6,3 $\pm 0,1$	8,9	0,31 $\pm 0,006$	6,24 $\pm 0,72$	1,24 $\pm 0,04$	154 ± 15	9,9 $\pm 1,7$	0,52 $\pm 0,04$	0,16 $\pm 0,02$
-2,0	-375	20	0,37 $\pm 0,01$	4,8	1,26 $\pm 0,3$	98 $\pm 9,8$	19,6 $\pm 0,4$	43,9 $\pm 0,01$	0,33 $\pm 0,007$	8,42 $\pm 0,26$	3,7 $\pm 0,06$
	-285	40	0,35 $\pm 0,01$	6,2	1,22 $\pm 0,2$	105 $\pm 8,9$	16,9 $\pm 0,3$	47,9 $\pm 0,01$	0,34 $\pm 0,007$	12,0 $\pm 0,4$	3,6 $\pm 0,006$

Es ist anzunehmen, daß der Unterschied der entsprechenden Spektren dadurch zustande kommt, daß die Deckschicht bei alternierender Polarisierung weniger gut homogen war als bei Stufen-Polarisation.

Bei stärkerer alternierender Polarisierung macht sich bei -1V, bei -1,5V und bei 2V zusätzlich die vorangehende Polarisierung mit umgekehrtem Vorzeichen bemerkbar. Durch sie wird eine erhebliche Änderung des Zustandes der Elektrode hervorgerufen, die nach Umkehr der Polarisierungsrichtung erst wieder rückgängig gemacht werden muß.

Bei starker kathodischer Polarisierung mit -2V dagegen läßt sich das Verhalten durch dieselbe Ersatzschaltung (Abb.7.2f) wie bei Stufen-Polarisation beschreiben (Tab.7.5).

7.5. Auswertung des Langzeitverhaltens

Die Bedingungen für die Spektren (Abb.6.7 bis 6.11) bei Langzeit-Polarisation unterscheiden sich von denen bei anodischer Stufen-Polarisation in zweierlei Hinsicht. Bei Langzeit-Polarisation hatte sich vor der Potentialerhöhung um 500mV jeweils innerhalb von einem Tag ein praktisch stationärer Zustand eingestellt, und das erste Spektrum wurde möglichst kurz (ca. 1min) nach der Potentialerhöhung aufgenommen. Bei alternierender und nicht alternierender Polarisierung in Stufen von etwa 1h Dauer war dagegen noch kein stationärer Zustand eingestellt, und mit der Aufnahme des ersten Spektrums wurde 20min nach der Potentialeinstellung begonnen. Auf diese Unterschiede der Vorgeschichte dürften die Unterschiede der Ergebnisse zurückzuführen sein.

Im Potentialbereich von 0V bis 1,5V lassen sich alle Spektren bei Langzeit-Polarisation mit derselben Ersatzschaltung (Abb. (Abb.7.1a und Abb.7.2b) auswerten. Bei 2V läßt sich nur das erste Spektrum mit dieser Schaltung auswerten, die auch für die Spektren bei 2V Stufen-Polarisation benutzt werden konnte.

Während der Aufnahme der Spektren ändert sich der Elektrodenzustand innerhalb von etwa 30min erheblich, so daß die Spektren bei steigendem und fallendem Potential deutlich verschieden sind, wobei aber der Charakter der Kurven erhalten bleibt. Diese zeitliche Veränderung umfaßt auch den Gleichstrom, wie in Kap.6.5 (Abb.6.6) gezeigt wurde.

Die Auswertung der Impedanzspektren führt zu den in Tab.7.6 und Tab.7.7 zusammengefaßten Parametern. Tab.7.6 enthält die Ergebnisse im Potentialbereich vom 0V bis 1,5V und unmittelbar nach Potentialeinstellung bei 2V. Tab.7.7 enthält die bei längerer Polarisierung bei 2V und die nach Abbruch der Langzeit-Polarisation bei 2V und Einstellung von 0V innerhalb von 2h sowie bei alternierender Polarisierung bei 2V ermittelten Parameter.

Tabelle 7.6 Mit Schaltung b (Abb.7.2) optimierte Parameter bei anodischer Langzeit-Polarisation bis 1,5V und bei 2V unmittelbar nach Potentialeinstellung

U/V	I/ μ A	t/min	C/ μ F	p.100	τ/μ s	R/k Ω	W/k Ω s $^{-1/2}$	R _E / Ω
0	0,04	1	0,61	4,9	18,8	246	790	0,83
			$\pm 0,03$		$\pm 4,2$	± 38	± 50	$\pm 0,05$
		120	0,61	4,9	18,8	246	790	0,83
	0,04	120	$\pm 0,03$	4,9	$\pm 4,2$	± 38	± 50	$\pm 0,05$
			0,61		18,8	246	790	0,83
		1440	0,61	4,9	18,8	246	790	0,83
0,5	0,14	1	$\pm 0,03$	5,0	$\pm 4,2$	± 38	± 50	$\pm 0,05$
			0,62		28,8	250	436	0,87
		120	$\pm 0,02$	4,6	$\pm 6,4$	± 20	± 28	$\pm 0,05$
	0,09	120	$\pm 0,02$	4,6	$\pm 5,2$	± 20	± 26	$\pm 0,06$
			0,53		22,4	314	624	1,0
		1440	0,50	4,7	22,2	236	534	1,0
1,0	0,36	1	$\pm 0,02$	5,9	$\pm 5,2$	± 20	± 26	$\pm 0,06$
			0,51		28,0	120	245	0,92
		120	$\pm 0,01$	4,3	$\pm 5,2$	$\pm 6,5$	± 10	$\pm 0,06$
	0,18	120	$\pm 0,02$	4,3	$\pm 5,8$	± 26	± 40	$\pm 0,07$
			0,48		23,2	416	506	1,1
		1440	0,47	4,2	23,0	532	634	1,5
1,5	1,2	1	$\pm 0,02$	4,1	$\pm 6,0$	± 36	± 62	$\pm 0,07$
			0,46		22,8	425	272	1,6
		120	$\pm 0,01$	4,2	$\pm 6,4$	± 16	± 30	$\pm 0,07$
	0,25	120	$\pm 0,02$	4,2	$\pm 6,2$	± 24	± 42	$\pm 0,07$
			0,45		22,8	466	472	1,5
		1440	0,43	3,9	24,4	584	518	1,6
2,0	9,0	1	$\pm 0,02$	3,5	$\pm 7,4$	± 30	± 56	$\pm 0,07$
			0,45		19,8	77,2	86	1,6
			$\pm 0,007$		$\pm 6,4$	$\pm 2,0$	$\pm 3,4$	$\pm 0,07$

Tabelle 7.7 Parameter bei Polarisation mit 2V alternierend und Langzeitverhalten, mit Schaltung Typ B (Abb.7.1) optimiert, und bei OV innerhalb von 2 h nach Langzeitverhalten bei 2V, mit Schaltung g (Abb.7.2) optimiert

U/V	I/A	t/min	C/ μ F	p·100	τ/μ s	R/k Ω	W/k Ω s ^{1/2}	C'/ μ F	R ₁ /k Ω	R ₂ /k Ω	C ₁ / μ F	R _E / Ω	L/ μ H
2,0	340	20	0,069 $\pm 0,004$	11,1	0,63 $\pm 0,03$		56,4 $\pm 3,8$	0,59 $\pm 0,05$	0,105 $\pm 0,01$	3,66 $\pm 0,07$	0,42 $\pm 0,01$		
	280	40	0,048 $\pm 0,003$	10,6	0,41 $\pm 0,03$		53,4 $\pm 2,4$	0,78 $\pm 0,05$	0,135 $\pm 0,01$	4,37 $\pm 0,09$	0,25 $\pm 0,05$		
2,0	93	120	0,02 $\pm 0,001$	12,3	0,70 $\pm 0,02$		590 ± 38	0,55 $\pm 0,04$	0,55 $\pm 0,04$	51,4 $\pm 3,6$	0,08 $\pm 0,001$		
	43	1440	0,006 $\pm 0,001$	11,1	0,79 $\pm 0,001$		682 ± 22	0,58 $\pm 0,05$	0,58 $\pm 0,05$	53,3 $\pm 1,7$	0,014 $\pm 0,001$		
0	0,73	1	0,38 $\pm 0,001$	10,5	6,5 $\pm 0,3$		672 ± 36	68,4 $\pm 2,0$	68,4 $\pm 2,0$		0,96 $\pm 0,03$	74,8 $\pm 2,2$	
	0,09	120	0,42 $\pm 0,003$	7,6	6,7 $\pm 0,6$		118 ± 48	0,42 $\pm 0,03$	0,39 $\pm 0,04$		0,09 $\pm 0,01$	4,1 $\pm 0,05$	6,3 $\pm 0,1$

8. Diskussion der Ergebnisse an Aluminium

8.1. Ermittlung und Diskussion von Eigenschaften der Passivschicht

Es ist bekannt /60-62/, daß die Oberfläche von Aluminium in Nitratschmelze unter Bildung einer α - Al_2O_3 Schicht anodisch oxidiert wird. Die Impedanz dieser Passivschicht kann, wie in Kap.4.2 gezeigt, durch eine Young-Impedanz mit den Parametern C , p , τ beschrieben werden. Die erhaltenen Parameter der Young-Impedanz sind in Tab.8.1 zusammengestellt, um eine Übersicht über die Ergebnisse zur Deckschicht-Impedanz zu geben.

In allen Fällen nimmt die Kapazität der Schicht mit zunehmendem Potential und während der Polarisierung bei konstantem Potential ab. Die relative Eindringtiefe p und die Zeitkonstante τ nehmen mit zunehmender anodischer Polarisierung zuerst zu und dann allmählich ab.

Aus der Kapazität C der ganzen Schicht läßt sich die Schichtdicke d abschätzen gemäß

$$d = \epsilon_0 \epsilon A \cdot r / C \quad (8.1)$$

Hier bedeutet ϵ = relative Dielektrizitätskonstant
 ϵ_0 = Influenzkonstant = $8,854 \cdot 10^{-14} \text{ AsV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 r = Rauigkeitsfaktor
 A = geometrische Elektrodenoberfläche

Nach Gl.(4.4) gilt für die Eindringtiefe (Randschichtdicke)

$$d_0 = p \cdot d \quad (8.2)$$

In dieser Tiefe ist nach Kap.4.2 die Leitfähigkeit auf dem e -ten Teil ihres Wertes an der Oberfläche abgefallen.

Tabelle 8.1 Parameter der Deckschicht-Impedanz (C in μF , p in %, τ in μs) bei anodischer Polarisation in Stufen, alternierend und Langzeituntersuchungen

		Stufen		alternierend		Langzeit		
		20 min	40 min	20 min	40 min	1 min	2 h	24 h
0V	C	0,82	0,82	0,81	0,81	0,61	0,61	0,61
		$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
	p	6,3	6,3	5,9	5,9	4,9	4,9	4,9
	τ	5,4	5,4	1,0	1,0	18,8	18,8	18,8
		$\pm 1,0$	$\pm 1,0$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 4,2$	$\pm 4,2$	$\pm 4,2$
0,5V	C	0,80	0,77	0,79	0,84	0,62	0,53	0,50
		$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,16$	$\pm 0,13$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
	p	6,7	6,4	6,7	6,6	5,0	4,6	4,7
	τ	7,0	7,1	2,4	2,8	28,8	22,4	22,2
		$\pm 1,4$	$\pm 1,4$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$	$\pm 6,4$	$\pm 5,2$	$\pm 5,2$
1,0V	C	0,69	0,70	0,64	0,64	0,51	0,48	0,47
		$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,09$	$\pm 0,09$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
	p	5,7	5,8	6,2	6,2	5,9	4,3	4,2
	τ	7,2	7,2	1,0	1,0	28,0	23,2	23,0
		$\pm 1,7$	$\pm 1,7$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 5,2$	$\pm 5,8$	$\pm 6,0$
1,5V	C	0,60	0,61	0,55	0,56	0,46	0,45	0,43
		$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	$\pm 0,09$	$\pm 0,08$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
	p	5,7	5,7	6,3	6,2	4,1	4,2	3,9
	τ	6,6	6,3	0,45	0,48	22,8	22,8	24,4
		$\pm 1,3$	$\pm 1,3$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 6,4$	$\pm 6,2$	$\pm 7,4$
2,0V	C	0,50	0,48	0,069	0,048	0,45	0,020	0,006
		$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$	$\pm 0,01$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$
	p	4,6	4,6	11,1	10,6	3,5	12,3	11,1
	τ	1,8	1,9	0,63	0,41	19,8	0,70	0,79
		$\pm 0,5$	$\pm 0,3$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 6,4$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$

Tabelle 8.1 (Fortsetzung, C in μF , p in %, τ in μs)

		Stufen		alternierend		Langzeit		
		20 min	40 min	20 min	40 min	1 min	2 h	24 h
0V	C					0,038 $\pm 0,001$	0,42 $\pm 0,003$	1,42 $\pm 0,13$
	p					10,5	7,6	1,7
	τ					6,5 $\pm 0,3$	6,7 $\pm 0,6$	46 ± 39
-0,5V	C	0,74 $\pm 0,11$	0,74 $\pm 0,11$	0,79 $\pm 0,09$	0,79 $\pm 0,09$			
	p	5,6	5,6	6,8	6,8			
	τ	4,2 $\pm 1,4$	4,2 $\pm 1,4$	4,5 $\pm 0,7$	4,5 $\pm 0,7$			
-1,0V	C	0,63 $\pm 0,01$	0,65 $\pm 0,02$					
	p	5,0	5,0					
	τ	0,17 $\pm 0,04$	0,16 $\pm 0,03$					
-1,5V	C	0,76 $\pm 0,01$	0,96 $\pm 0,02$					
	p	6,0	5,5					
	τ	0,19 $\pm 0,03$	0,19 $\pm 0,03$					

Der Widerstand R_s der ganzen Schicht, den die Deckschicht-Impedanz mit fallender Frequenz schließlich annimmt, kann gemäß

$$R_s = \tau / C \cdot (\exp(1/p) - 1) \quad (8.3)$$

berechnet werden /63/.

Aus der Zeitkonstante τ und der Annahme, daß an der Oberfläche dieselbe Dielektrizitätskonstante gültig ist wie im Inneren der Schicht, ergibt sich für die Leitfähigkeit der Passivschicht an der Phasengrenze

$$\sigma_0 = \epsilon_0 \epsilon / \tau \quad (8.4)$$

Zur Ermittlung von Eigenschaften der Passivschicht verwenden wir die folgenden Daten für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Molmasse	$M = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte	$\rho = 3,97 \text{ g cm}^{-3}$
relative Dielektrizitätskonstant	$\epsilon = 9 \pm 1$
Rauhigkeitsfaktor	$r = 1,5$

Daraus ergibt sich für das Molvolumen

$$v = M / \rho = 25,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

und für die mittlere Dicke einer Monolage

$$d_1 = (v / N_L)^{1/3} = 0,35 \text{ nm} \quad (8.5)$$

($N_L = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Loschmidt-Konstante).

Die wahre Elektrodenoberfläche ergibt sich aus dem Produkt der geometrischen Elektrodenoberfläche $A = 0,79 \text{ cm}^2$ und dem angenommenen Rauhigkeitsfaktor $r = 1,5$ zu $1,2 \text{ cm}^2$.

Tabelle 8.2 Potentialabhängigkeit der Schichtdicke d (in nm), Eindringtiefe d_o (in nm), Gleichstromwiderstand R_s (in $M\Omega$) und Leitfähigkeit σ (in $M\Omega^{-1}cm^{-1}$)

		Stufen		alternierend		Langzeit		
		20 min	40 min	20 min	40 min	1 min	2 h	24 h
OV	d	11,4	11,4	11,6	11,6	15,4	15,4	15,4
		$\pm 3,0$	$\pm 3,0$	$\pm 3,1$	$\pm 3,1$	$\pm 2,6$	$\pm 2,6$	$\pm 2,6$
	d_o	0,72	0,72	0,68	0,68	0,75	0,75	0,75
		$\pm 0,16$	$\pm 0,16$	$\pm 0,16$	$\pm 0,16$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$
	R_s	89	89	52	52	∞	∞	∞
		± 71	± 71	± 43	± 43			
	σ	0,148	0,148	0,797	0,797	0,424	0,424	0,424
		$\pm 0,054$	$\pm 0,054$	$\pm 0,31$	$\pm 0,31$	$\pm 0,018$	$\pm 0,018$	$\pm 0,018$
0,5V	d	11,7	12,2	11,9	11,2	15,1	17,7	18,8
		$\pm 3,2$	$\pm 3,4$	$\pm 4,9$	$\pm 3,5$	$\pm 2,2$	$\pm 2,7$	$\pm 3,0$
	d_o	0,79	0,78	0,80	0,74	0,76	0,81	0,88
		$\pm 0,18$	$\pm 0,19$	$\pm 0,29$	$\pm 0,21$	$\pm 0,08$	$\pm 0,09$	$\pm 0,10$
	R_s	45	98	16	21	∞	∞	∞
		± 35	± 79	± 13	± 17			
	σ	0,114	0,112	0,332	0,285	0,0277	0,0356	0,0359
		$\pm 0,044$	$\pm 0,043$	$\pm 0,09$	$\pm 0,08$	$\pm 0,012$	$\pm 0,016$	$\pm 0,016$
1,0V	d	13,6	13,4	14,7	14,7	18,4	19,6	20,0
		$\pm 2,4$	$\pm 2,4$	$\pm 4,3$	$\pm 4,3$	$\pm 2,5$	$\pm 3,1$	$\pm 3,2$
	d_o	0,78	0,78	0,91	0,91	1,1	0,84	0,84
		$\pm 0,11$	$\pm 0,11$	$\pm 0,23$	$\pm 0,23$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$
	R_s	790	560	27	27	∞	∞	∞
		± 650	± 460	± 21	± 21			
	σ	0,111	0,111	0,797	0,797	0,0285	0,0343	0,346
		$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,19$	$\pm 0,19$	$\pm 0,01$	$\pm 0,017$	$\pm 0,017$
1,5V	d	15,6	15,4	17,1	16,8	20,4	20,9	21,8
		$\pm 2,0$	$\pm 2,6$	$\pm 5,6$	$\pm 5,0$	$\pm 2,8$	$\pm 3,4$	$\pm 3,6$
	d_o	0,89	0,88	1,1	1,0	0,84	0,88	0,85
		$\pm 0,08$	$\pm 0,11$	$\pm 0,32$	$\pm 0,27$	$\pm 0,08$	$\pm 0,11$	$\pm 0,11$
	R_s	780	760	11	15	∞	∞	∞
		± 620	± 620	$\pm 8,2$	± 11			
	σ	0,121	0,126	1,77	1,66	0,035	0,035	0,033
		$\pm 0,046$	$\pm 0,051$	$\pm 0,34$	$\pm 0,40$	$\pm 0,019$	$\pm 0,018$	$\pm 0,019$

Tabelle 8.2 (Fortsetzung, d und d_o in nm, R_s in $M\Omega$, σ_o in $M\Omega^{-1}cm^{-1}$)

		Stufen		alternierend		Langzeit		
		20 min	40 min	20 min	40 min	1 min	2 h	24 h
2,0V	d	18,8	19,6			20,9		
		$\pm 2,5$	$\pm 2,6$			$\pm 2,8$		
	d_o	0,86	0,90			0,73		
		$\pm 0,08$	$\pm 0,08$			$\pm 0,07$		
	R_s	∞	∞			∞		
	σ_o	0,443	0,419			0,042		
		$\pm 0,24$	$\pm 0,21$			$\pm 0,026$		
OV	d					247	22,4	6,6
						± 35	$\pm 2,7$	$\pm 1,5$
	d_o					26	1,7	0,11
						$\pm 2,5$	$\pm 0,13$	$\pm 0,02$
	R_s					2,8	11	
	σ_o					$\pm 1,4$	± 7	
						0,123	0,12	
						$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	
-0,5V	d	12,7	12,7	11,9	11,9			
		$\pm 3,9$	$\pm 3,9$	$\pm 3,0$	$\pm 3,0$			
	d_o	0,71	0,71	0,81	0,81			
		$\pm 0,19$	$\pm 0,19$	$\pm 0,18$	$\pm 0,18$			
	R_s	690	690	20	20			
	σ_o	± 610	± 610	± 14	± 14			
		0,19	0,19	0,18	0,18			
		$\pm 0,13$	$\pm 0,13$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$			
-1,0V	d	14,9	14,4					
		$\pm 1,9$	$\pm 2,1$					
	d_o	0,75	0,72					
		$\pm 0,06$	$\pm 0,08$					
	R_s	250	230					
	σ_o	± 220	± 190					
		4,7	5,0					
		$\pm 2,1$	$\pm 1,8$					
-1,5V	d	12,4	9,78					
		$\pm 1,6$	$\pm 1,3$					
	d_o	0,74	0,54					
		$\pm 0,06$	$\pm 0,05$					
	R_s	6,9	27					
	σ_o	$\pm 5,3$	± 21					
		4,2	4,2					
		$\pm 1,3$	$\pm 1,3$					

Aus dem in Tab.8.1 zusammengestellten Daten für C , p , τ erhält man die Daten für d , d_0 , R_s und σ_0 in Tab.8.2. In den Abb.8.1 bis 8.6 sind die Dicke d und Eindringtiefe d_0 für Stufen-Polarisation, alternierender Polarisation und Langzeit-Polarisation als Funktion des Potentials dargestellt.

Ein Vergleich der bei Stufen-Polarisation, alternierender Polarisation und Langzeit-Polarisation ermittelten Schichtdicken zeigt, daß sich nach Potentialerhöhung stationäre Werte nur langsam einstellen. Nach einigen Stunden Polarisation ist jedoch die Schicht weitgehend stationär. Auch die Anfangswerte der Schichtdicken unmittelbar nach der Potentialerhöhung sind erheblich größer als bei Stufen Polarisation. Dies ist darauf zurückzuführen, daß vor der Potentialerhöhung die Schicht bereits eine stationäre Dicke erreicht hatte. Dies entspricht auch der Beobachtung, daß die unmittelbar nach der Potentialerhöhung gemessene Schichtdicke innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Endwert der Schichtdicke beim vorausgehendem Potential übereinstimmt, wie Abb.8.5 zeigt.

Die stationären Schichtdicken steigen zwischen $-0,5V$ bis $1,5V$ von etwa $1,3 \text{ nm}$ bis etwa $2,2 \text{ nm}$ näherungsweise linear mit dem Potential an gemäß

$$d(U) = (15 \pm 1) \text{ nm} + (4 \pm 0,4) \text{ nm/V} \cdot U \quad (8.6)$$

Die Zahl der "Monolagen" ergibt sich nach

$$n = d/d_1$$

mit d_1 nach Gl.(8.5) zu

$$n(U) = 43 \pm 3 + (11.4 \pm 1)/V \cdot U$$

Die Eindringtiefe (Randschichtdicke) beträgt rund $0,8 \text{ nm}$, also 2 bis 3 Monoschichten. Sie nimmt mit steigendem Potential ein wenig zu. Abb. 8.2, 4 und 6 zeigen jedoch,

daß die Steigung wegen Meßunsicherheit nur sehr ungenau bestimmt werden kann.

Der Widerstand R_s der Passivschicht und die Leitfähigkeit σ_0 an der Oberfläche sind wegen der großen Unsicherheit der Bestimmung der Zeitkonstant τ nur größenordnungsmäßig zu ermitteln. Bei Stufen-Polarisation ergibt sich für σ_0 nach Tab.8.2 ein Wert von etwa $0,15 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die stationären Werte sind erheblich niedriger und betragen etwa

$$\sigma_0 = (3,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Bei alternierender Polarisation dagegen erhält man wesentlich höhere, sehr stark schwankende Werte zwischen etwa $0,5$ und $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Schichtwiderstände R_s für Gleichstrom bei Stufen-Polarisation und bei alternierender Polarisation liegen bei Polarisation bis zu $1,5V$ über $10M\Omega$. Sie sind daher nicht mehr verlässlich bestimmbar (Tab.8.2).

Bei alternierender Polarisation mit $2V$ (Spektrum 3, Abb.6.4) und bei Langzeit-Polarisation (Abb.6.10) zeigt die Elektrode ein deutlich verändertes Verhalten. Der Vergleich der Impedanzspektren mit solchen bei niedrigerer anodischer Polarisation läßt erkennen, daß eine wesentlich geringere Polarisierbarkeit vorliegt und die Passivschicht sich kaum bemerkbar macht. Bei Anwendung des Youngschen Modells, das sich bei geringerer Polarisation sehr gut bewährt hat, wird bei Langzeit-Polarisation mit $2V$ eine sehr starke Zunahme sowohl der Schichtdicke als auch der Eindringtiefe vorge-täuscht. Zur Auswertung der Impedanzspektren ist hier eine andere Ersatzschaltung erforderlich, in der eine Deckschicht-Impedanz nicht mehr separiert werden kann. Offenbar finden neue Vorgänge an der Elektrode statt, die sich auch durch die beobachtete Zunahme der Gleichstroms (vgl. Kap.6.5, Abb.6.6) bemerkbar machen.

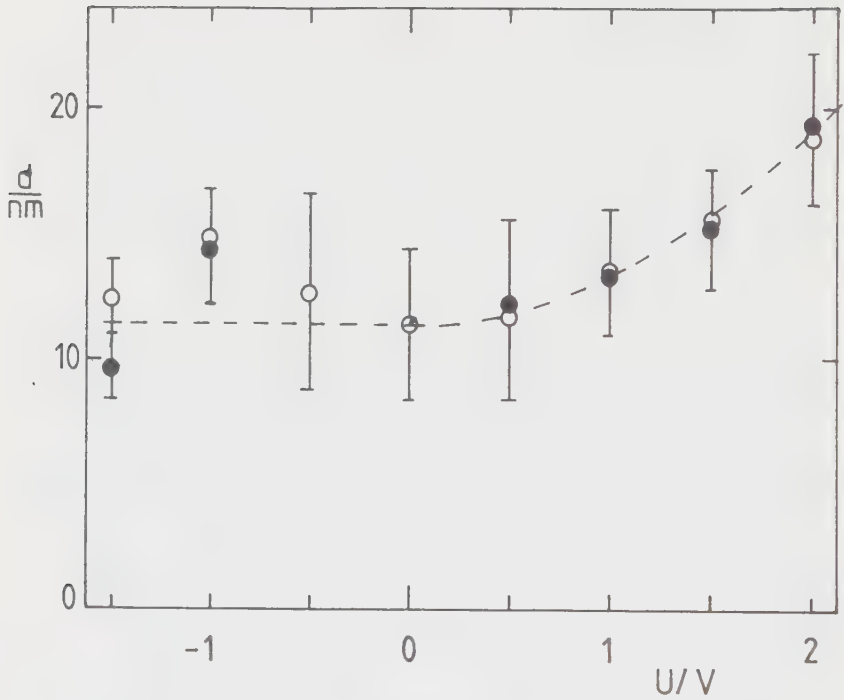


Abb.8.1 Potentialabhängigkeit der Passivschichtdicke d bei Stufen-Polarisation

○ 20 min nach Potentialeinstellung

● 40 min " "

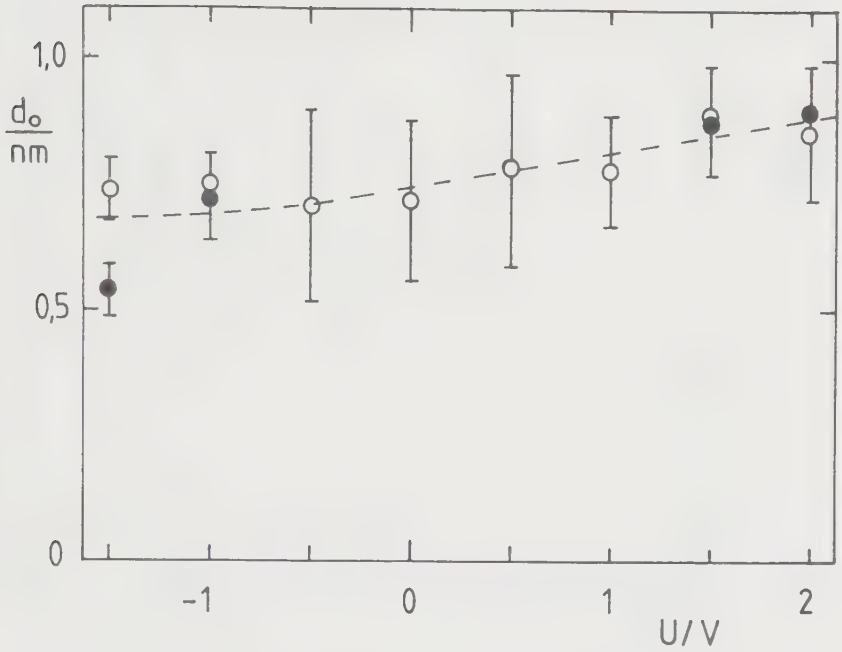


Abb.8.2 Potentialabhängigkeit der Eindringtiefe d_0 bei Stufen-Polarisation

○ 20 min nach Potentialeinstellung

● 40 min " "

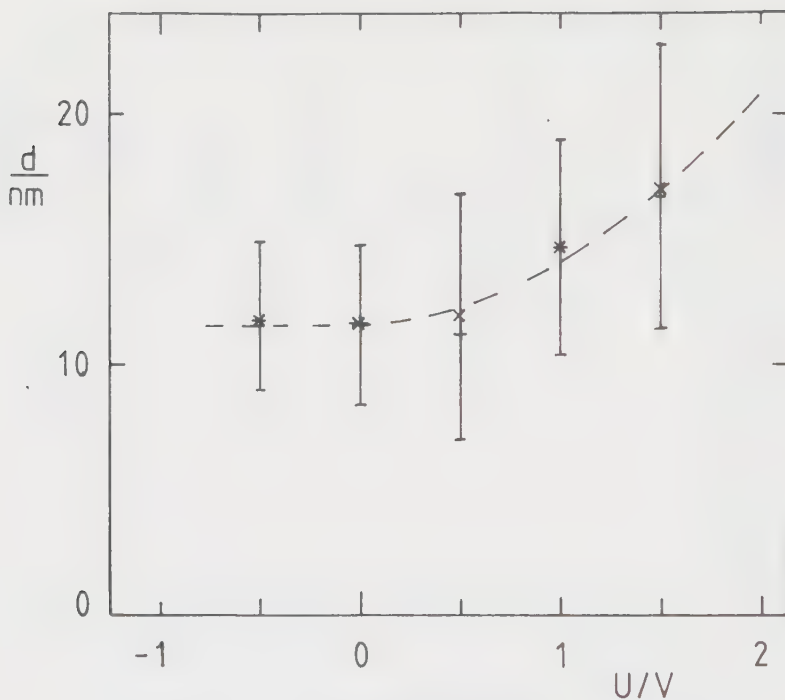


Abb.8.3 Potentialabhängigkeit der Passivschichtdicke d bei alternierender Polarisierung

× 20 min nach Potentialeinstellung

+ 40 min " "

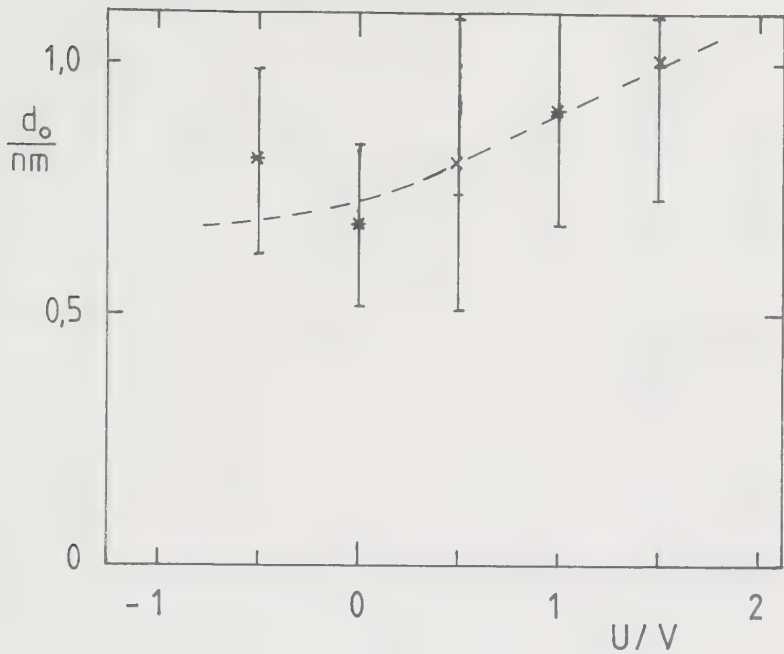


Abb.8.4 Potentialabhängigkeit der Eindringtiefe d_0 bei alternierender Polarisation

× 20 min nach Potentialeinstellung

+ 40 min " "

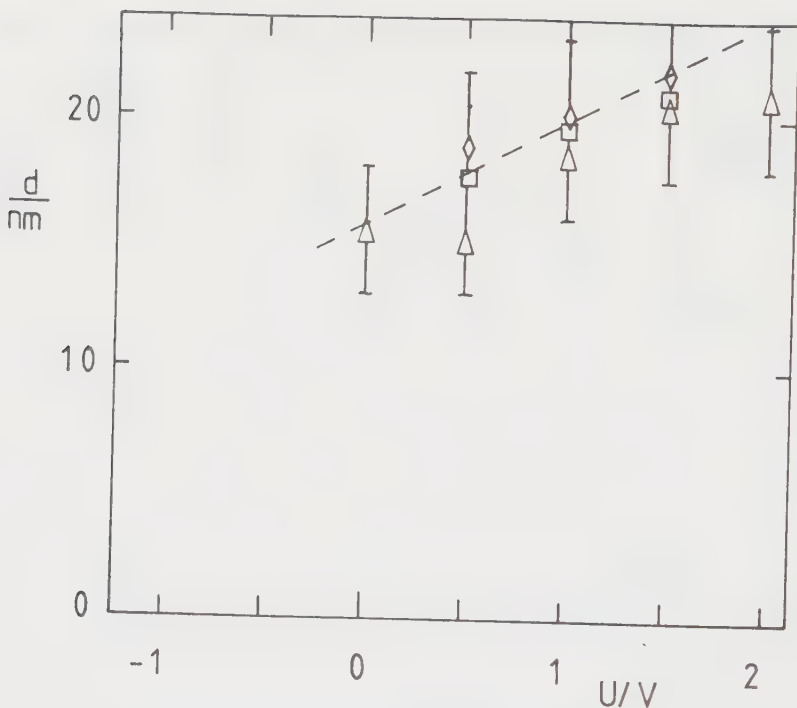


Abb.8.5 Potentialabhängigkeit der Passivschichtdicke d bei Langzeit-Polarisation

- △ 1 min nach Potentialeinstellung
- 2 h " "
- ◇ 24 h " "

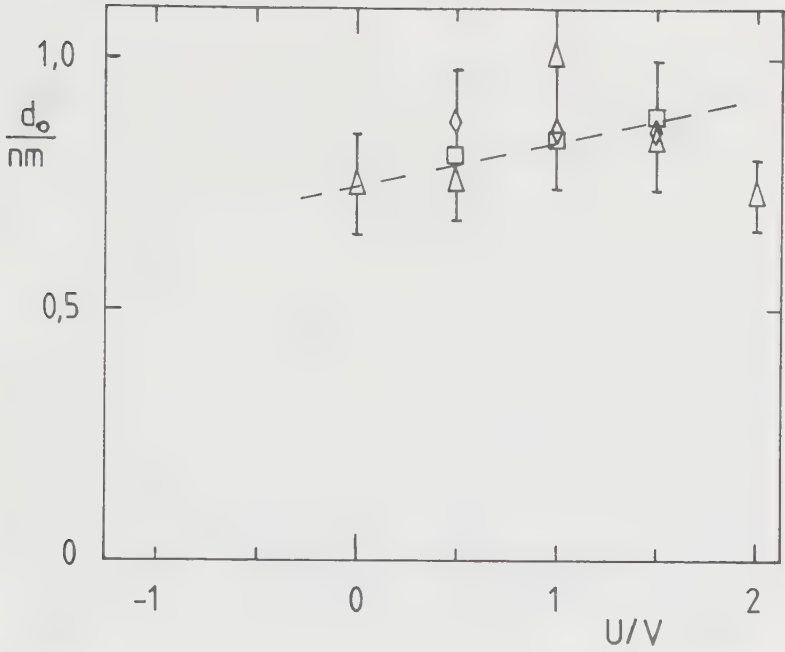


Abb.8.6 Potentialabhängigkeit der Eindringtiefe d_o bei Langzeit-Polarisation

△	1 min	nach	Potentialeinstellung
□	2 h	"	"
◇	24 h	"	"

8.2. "Faraday-Impedanz"

Die Teilimpedanz, die auf Durchtrittsströme infolge des Ablaufs von Elektrodenreaktionen zurückzuführen ist, nennt man "Faraday-Impedanz". Sofern man sie separieren kann, liegt sie parallel zur Impedanz der Doppelschicht. Bei Deckschichten auf der Elektrode tritt an die Stelle der Doppelschicht-Impedanz die Deckschicht-Impedanz. Durchtrittsströme, die zum Ablauf von Elektrodenreaktionen an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt gehören, müssen dann auch durch die Deckschicht fließen. Daher kann man erwarten, daß der Impedanzanteil, der mit den Durchtrittsreaktionen und dem Ladungstransport durch die Schicht verbunden ist, parallel zur Deckschicht-Impedanz liegt. Wenn dieser Anteil separierbar ist, wollen wir ihn daher ebenfalls "Faraday-Impedanz" nennen. Er ist dann separierbar, wenn das Spektrum durch eine Ersatzschaltung von Typ A (Abb.7.1) beschrieben werden kann. Die Ersatzschaltungen für diese Faraday-Impedanz sind in Abb.7.1 und 7.2 dargestellt worden. Die Parameter der einzelnen Impedanzelemente sind in den Tabellen 7.2 - 7.7 zusammengestellt.

Faraday-Impedanzen mit Ersatzschaltungen von Typ a, b und c (Abb.7.2) werden häufig beobachtet. Der Widerstand R beschreibt den differentiellen Polarisationswiderstand der Elektrodenreaktion und den Ladungstransport durch die Deckschicht. An passiven Metallen in wäßrigen Elektrolytlösungen überwiegt im allgemeinen der Transportanteil. Eine Warburg-Impedanz W (in Typ b, c) in Serie tritt auf, wenn die Diffusion von Reaktionspartnern zwischen dem Innerem des Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche sich bemerkbar macht. Eine kapazitive Impedanz (C' in Typ c) in Serie kommt zustande, wenn ein Reaktionspartner an der Oberfläche adsorbiert wird. In diesen Fällen können also die Parameter der Faraday-Impedanz im allgemeinen interpretiert werden. Mit diesen Ersatzschaltungen kann der größte Teil der hier

gemessenen Impedanzspektren hinreichend genau ausgewertet werden.

Andere Ersatzschaltungen sind beschränkt auf besondere Zustände; nämlich auf:

- alternierende und langandauernde anodische Polarisation über 1,5V,
- kathodische Polarisation unter -1,5V,
- Anfangszustand bei 0V nach anodischer Langzeitpolarisation.

In diesen Fällen treten zusätzliche Reaktionen auf. Diese können -anodisch- verstärkte Korrosion durch Widerstandsabnahme in der Deckschicht und -kathodisch- Reduktion von Nitrat sein. Da die Impedanz einer parallelen Reaktion auch parallel zur Impedanz der bisherigen Reaktion liegen muß, ist plausibel, daß in diesen Fällen neue parallele Zweige der Impedanz auftreten. Eine Zuordnung von Impedanzelementen zu bestimmten Vorgängen ist in solchen Fällen allerdings kaum möglich. Da die Aufklärung der Faraday-Impedanz nicht zur Problemstellung dieser Arbeit gehört, wird auch auf den Versuch einer solchen Diskussion verzichtet.

Wir beschränken uns auf die Diskussion des Widerstands R der Faraday-Impedanz, wenn Typ a, b oder c der Ersatzschaltung anwendbar ist.

Für die sehr kleinen Gleichströme kommen folgende Reaktionen in Frage: Anodisch Metallauflösung in der Schmelze



oder Wachstum der Passivschicht nach



und/oder



Kathodisch Reduktion von Nitrat /66/ unter Bildung von gelösten Oxidionen und Stickstoff oder Stickoxiden.



Außerdem kommt kathodisch die Reduktion von Al_2O_3 der Passivschicht in Frage, die ja durch die Potential- und Zeitabhängigkeit der Schichtdicke nachgewiesen ist.

Durch die stationären Ströme kann aber Al_2O_3 nicht umgesetzt werden. Also kann im stationären Zustand anodisch nur Metallauflösung und kathodisch nur Nitatreduktion ablaufen. Die stationären anodischen und kathodischen Ströme sind also auf verschiedene Reaktionen und nicht auf eine Reaktion und ihre Umkehrreaktion zurückzuführen.

Für den Ladungstransport vom Metall durch die Deckschicht in die Grenzschicht der Lösung ist ein Potentialabfall U_s in der Deckschicht und eine Überspannung η an den Phasengrenzen erforderlich.

Für den Durchtritt durch eine Phasengrenze als einem einzelnen aktivierten Transportschritt kann man im allgemeinen für die Stromdichte die Butler-Volmer Gleichung ansetzen /65/.

$$J = J_0 \cdot \left[\exp\left(\alpha \frac{|z| F}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{|z| F}{RT} \cdot \eta\right) \right] \quad (8.7)$$

Hier bedeutet J_0 die Austauschstromdichte und α den Durchtrittskoeffizienten, der zwischen 0 und 1, meist in der Nähe von 0,5 liegt; z ist die Zahl der pro molekularem Schritt durchtretenden Elementarladungen.

Für den Ladungstransport durch die Deckschicht kann man wegen der sehr hohen Feldstärken Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes nicht erwarten. Wir nehmen an, daß Ladungsträger mit der Ladungszahl z über aktivierte Platzwechselvorgänge mit einer effektiven Sprungweite d' und einem Frequenzfaktor* k durch die Schicht der Dicke d transportiert werden. Die Anzahl dieser "Sprünge" ist dann

$$n' = d/d' \quad (8.8)$$

und die (mittlere) Feldstärke in der Schicht

$$E = U_S/d \quad (8.9)$$

Für diese n' hintereinander ablaufenden aktivierten Transportschritte ("Sprünge") erhält man die Stromdichte analog zu Gl.(8.7) aus

$$J = |z| F \cdot k \cdot \left[\exp\left(\frac{|z| F}{2RT} \cdot \frac{U_S}{n'}\right) - \exp\left(-\frac{|z| F}{2RT} \cdot \frac{U_S}{n'}\right) \right] \quad (8.10)$$

Wegen der Symmetrie der Aktivierungsschwelle im Inneren des Festkörpers ist $\alpha = 1/2$ gesetzt worden. Für die Überspannung für einen Sprung ergibt sich dann

$$U_S/n' = d' \cdot E \quad (8.11)$$

und für die Austauschstromdichte

$$J^* = |z| F \cdot k \quad (8.12)$$

Bei großen Überspannungen kann in Gl.(8.7) bzw. (8.10) einer der exponentiellen Terme vernachlässigt werden. Deshalb ergibt sich dann eine exponentielle Zunahme des Stroms mit der Überspannung bzw. der Feldstärke. Für den Durchtritt gilt dann

* Dimension $\{k\} = \text{Länge}^{-1} \text{Zeit}^{-1}$

$$J = J_0 \cdot \exp(|\eta| / \phi) \quad (|\eta| \gg \phi) \quad (8.13)$$

$$\text{anodisch: } \phi = RT/\alpha |z| F, \text{ kathodisch: } \phi = RT/(1-\alpha) |z| F.$$

Für den Feldtransport in der Schicht ergibt sich entsprechend

$$J = J^* \cdot \exp(|E|/E_0) \quad (|E| \gg E_0) \quad (8.14)$$

$$E_0 = 2RT/(d' |z| F)$$

In der Nähe des Gleichgewichts, erhält man das Ohmsche Gesetz als Näherung. Bei $J = 0$ ergibt sich für den differentiellen Durchtrittswiderstand aus Gl.(8.7)

$$R_d = RT/(|z| F \cdot J_0 \cdot A \cdot r) \quad (8.15)$$

und für die Leitfähigkeit der Schicht aus Gl.(8.10)

$$\sigma = k \cdot d' \cdot (zF)^2/RT \quad (8.16)$$

Das Ruhepotential der Elektrode liegt bei $U_0 \approx -0,3V$. Die gesamte Polarisation ($U-U_0$) setzt sich aus der Spannung U_s in der Deckschicht und der Überspannung η für den Durchtritt zusammen:

$$U - U_0 = U_s + \eta \quad (8.17)$$

Wenn einer der beiden Vorgänge, Transport durch die Schicht oder Durchtritt, geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte also bei genügend hohen Polarisierungen der Logarithmus des Stromes bei geschwindigkeitsbestimmendem Transport proportional zur Feldstärke und bei geschwindigkeitsbestimmendem Durchtritt proportional zur Polarisation sein. In Abb.8.7 und Abb.8.8 sind beide Auftragungen dargestellt. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß kathodisch ein Durchtritt und anodisch bei Polarisierungen bis über 1,5V ein von der Schichtdicke abhängiger Transport geschwindigkeitsbestimmend zu sein scheint.

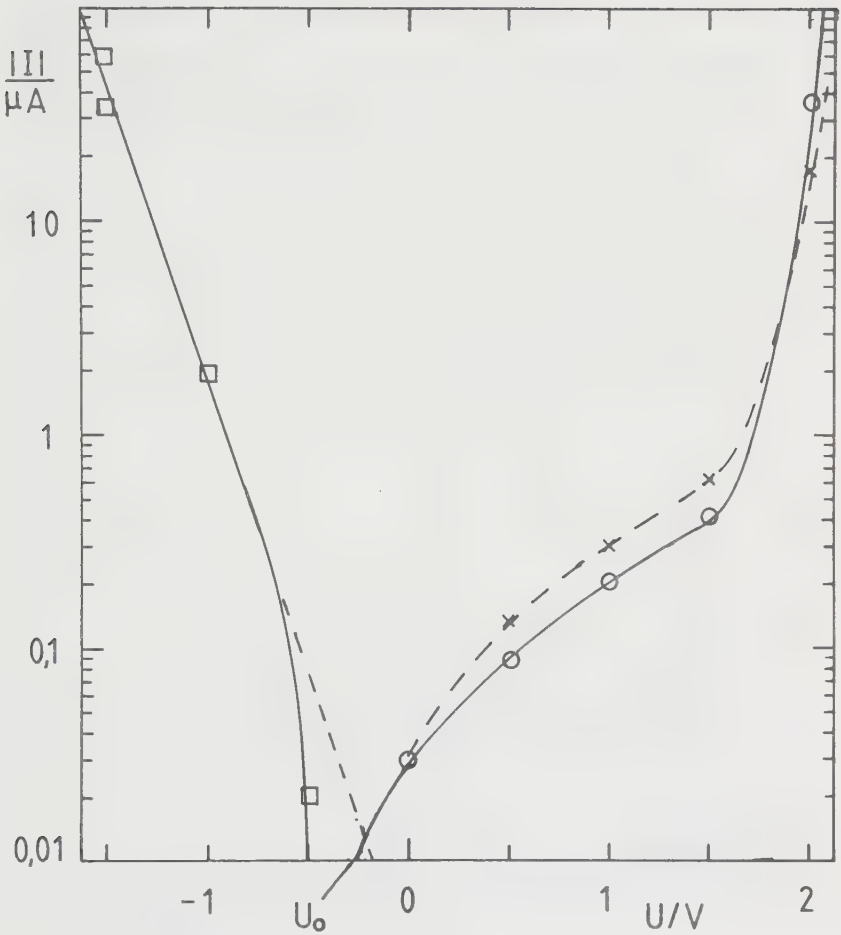


Abb.8.7 Abhängigkeit des (stationären) Stroms I vom Potential U während der Impedanzmessungen

- | | | |
|---|-------------------------|-------------------|
| □ | kathodische Ströme | |
| ○ | anodische Ströme 40 min | } nach Potential- |
| × | " " 20 min | |
| | | einstellung |

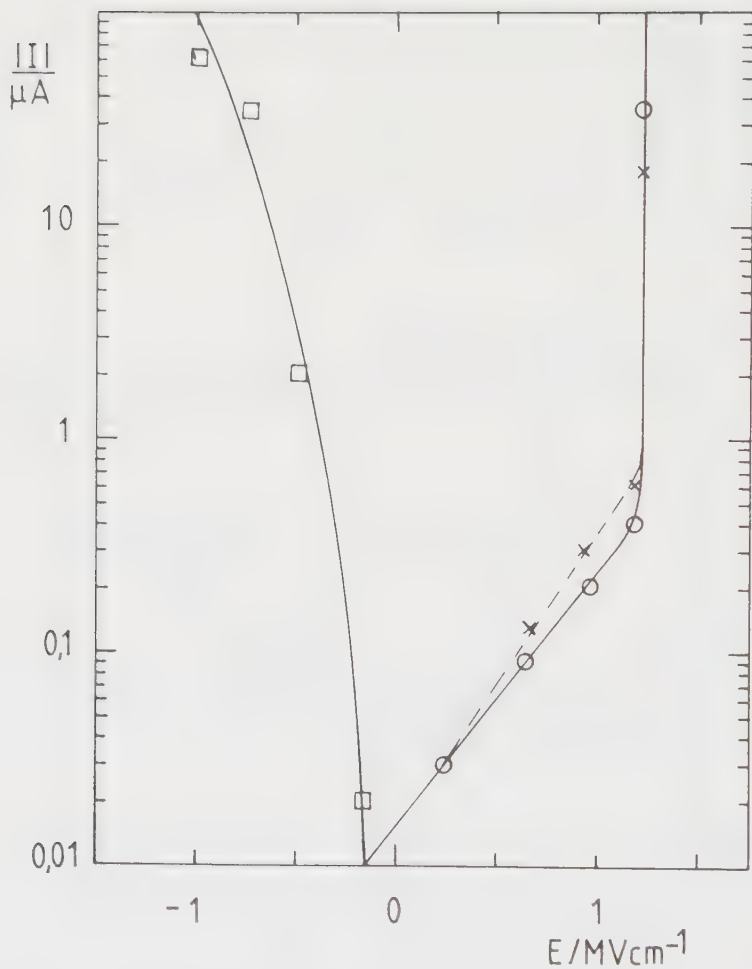


Abb.8.8 Abhängigkeit des (stationären) Stroms I vom der Feldstärke E während der Impedanzmessungen

- $\square$ kathodische Ströme
 $\circ$ anodische Ströme 40 min } nach Potential-
 $\times$ " " 20 min } einstellung

Damit wird bestätigt, daß anodisch ein anderer Prozeß abläuft als kathodisch und nicht die Umkehrreaktion. Deshalb ist es nicht möglich, das Gleichgewichtspotential U_{rev} für die kathodisch ablaufende Elektrodenreaktion anzugeben. Nach Vorstellungen, die auf Evans /67/ zurückgehen, kann man nur sicher sein, daß U_{rev} oberhalb des Ruhepotentials liegt. Man kann deshalb auch weder die Überspannung $\eta = U - U_{rev}$ für die kathodische Reaktion noch ihren Austauschstrom I_0 angeben. Gl.(8.13) muß daher durch eine Gleichung ersetzt werden, die nur experimentell bestimmbare Größen enthält und für $U < U_0$ gültig ist. Für den dekadischen Logarithmus des absoluten Betrags $|I|$ des Stromes formuliert, ergibt sich

$$\lg |I| = \lg |I(U_0)| + \lg e \cdot (1-\alpha) \cdot \frac{|z| F}{RT} \cdot (U - U_0) \quad (8.18)$$

Bei 170°C (443K) erhält man

$$RT/(F \lg e) = 38\text{mV}/\lg e = 88\text{mV} \quad (8.19)$$

Aus den in Abb.8.8 dargestellten Messungen ergibt sich für die Steigung der Kurve $\lg |I|$ als Funktion der Polarisation $(U - U_0)$ für den kathodischen Prozeß

$$d \lg |I| / d |U| = 2,9 \text{ V}^{-1} \quad (8.20)$$

Dem entspricht eine Erhöhung der Polarisation um 345mV pro Strom-Dekade. Für den kathodischen Teilstrom bei $U = U_0 = -0,3\text{V}$ erhält man

$$I(U_0) = -0,02\mu\text{A}$$

Durch Einsetzen des Wertes der Steigung nach Gl.(8.20) in Gl.(8.13) ergibt sich

$$(1 - \alpha) \cdot |z| = 0,255$$

Da man für den kathodischen Prozeß, der mit Transport elektronischer Ladungsträger durch die Schicht verbunden ist, $z = 1$ erwarten darf, ergibt sich für den (anodischen) Durchtrittskoeffizienten der Butler-Volmer Gleichung

$$\alpha = 0,745 \quad (8.21)$$

Den differentiellen Durchtrittswiderstand der kathodisch ablaufenden Redoxreaktion erhält man durch Differentiation von Gl.(8.13) als Funktion des stationären Stromes I_e elektronischer Ladungsträger und damit als Funktion des Potentials U :

$$\begin{aligned} R_d &= RT / [\lg e (1-\alpha) \cdot zF \cdot |I_e(U)|] \quad (8.22) \\ &= 345 \text{ mV} / |I_e(U)| \end{aligned}$$

Die Widerstände R , die aus den Impedanzspektren, also aufgrund einer Wechselspannungsbelastung erhalten wurden (Tab.7.2), sind wesentlich kleiner als die Widerstände R_d , die nach Gl(8.22) durch Einsetzen der stationären gemessenen Gleichströme I ermittelt wurden. Außer durch verschiedene Herkunft über Gleichströme und Wechselströme kann dies dadurch bedingt sein, daß parallel zur elektronischen Komponente des Wechselstroms eine Ionen-Komponente auftritt, der ein differentieller Ionen-Widerstand R_{Ion} entspricht. Dieser kann bei kathodischer Polarisation nach

$$1/R_{\text{Ion}} = 1/R - 1/R_d \quad (8.23)$$

abgeschätzt werden. Die so ermittelten Werte von R_d und R_{Ion} sind in Tab.8.3 zusammengefaßt.

Bei anodischer Polarisation ist dagegen der Transport der Aluminiumionen ($z = 3$) durch die Schicht geschwindigkeitsbestimmend. Da anodisch bei den angewandten Potentialen nicht mit dem Ablauf einer Redoxreaktion (mit Elektronentransport durch die Schicht) zu rechnen ist, kann hier $R = R_{\text{Ion}}$ gesetzt werden.

Den differentiellen Ionen-Widerstand erhält man durch Differentiation von Gl.(8.10) bei genügend hoher Spannung U_s :

$$\begin{aligned} R_{\text{Ion}} &= (2RT/3F) \cdot n' / |I_{\text{Ion}}| & (8.24) \\ &= 25 \text{ mV} \cdot d / (d' \cdot |I_{\text{Ion}}|) \end{aligned}$$

Die Schichtdicke d und Stromstärke I sind der Tab.8.2 und Tab.7.2 zu entnehmen. Durch Einsetzen der gemessenen Widerstände R erhält man dann die Sprungweite d' und daraus die Sprungzahl n' nach Gl.(8.8). Die Ergebnisse sind in Tab.8.4 dargestellt.

Der Sprungzahl n' nimmt mit steigendem Potential stärker zu als die Schichtdicke. Das bedeutet, daß die mittlere Sprungweite mit steigendem Potential abnimmt. Die Sprungweite bei 2V verhält sich zu der bei 1V ungefähr wie 1 zu 2,5 bis 3. Sie scheint also mit steigender Feldstärke abzunehmen. Auch hier ist zu beachten, daß die Widerstände R und R_{Ion} auf verschiedene Weise erhalten sind. R_{Ion} aus dem stationären Gleichstrom und R aus einem Wechselstrom.

Tabelle 8.3 Differentieller Durchtrittswiderstand R_d nach Gl.(8.22), differentieller Ionen-Widerstand R_{Ion} nach Gl.(8.23) und gemessener Gleichstrom I als Funktion des Potentials U bei Stufen-Polarisation. Zeit t nach Potentialeinstellung: 20 und 40 min.

U/V	t/min	I/ μ A	R/ $k\Omega$	$R_d/k\Omega$	$R_{Ion}/k\Omega$
-0,5	20	-0,02	1390	17300	1510
			± 190	± 1500	± 136
	40	-0,02	1390	17300	1510
-1,0	20	-2,0	49	173	68
			± 1	± 5	± 2
	40	-0,2	57,5	173	86
-1,5	20	-34	7,1	10	24
			$\pm 0,2$	$\pm 0,5$	± 1
	40	-62	3,9	6	13
			$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	± 1

Tabelle 8.4 Aus den Impedanzspektren ermittelter Widerstand R nach Abb.7.2a, Schichtdicke d, gemessener Gleichstrom I, differentieller Ionen-Widerstand R_{Ion} nach Gl.(8.24), Sprungzahl n' nach Gl.(8.8), und Sprungweite $d'=d/n'$ als Funktion des Potentials U bei Stufen-Polarisation. Zeit t nach Potentialeinstellung: 20 und 40 min.

U/V	t/min	I/ μ A	R/ $k\Omega$	d/nm	$\frac{R_{Ion}}{n'}/k\Omega$	$R_{Ion}/k\Omega$	n'	d'/nm
1,0	20	0,30	588	13,6	33,3	591	7,1	1,9
			± 32	$\pm 2,4$	$\pm 4,2$	± 88	$\pm 0,7$	$\pm 0,5$
	40	0,21	814	13,4	119	809	6,8	2,0
1,5	20	0,63	488	15,6	39,7	491	12,3	1,3
			± 20	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	± 72	$\pm 1,2$	$\pm 0,3$
	40	0,40	650	15,4	62,5	650	10,4	1,5
2,0	20	18	37,3	18,8	1,4	37	26,6	0,7
			$\pm 0,8$	$\pm 2,5$	$\pm 0,1$	± 4	$\pm 0,7$	$\pm 0,1$
	40	37	19,9	19,6	0,7	21	29,3	0,7
			$\pm 0,3$	$\pm 2,6$	$\pm 0,1$	± 3	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$

UNTERSUCHUNGEN AN EISEN

9. Messungen an Eisen

9.1 Potentiodynamisches Verhalten

Um einen Überblick über die Grenzen des passiven Verhaltens von Eisen in Nitratschmelze zu erhalten, wurden potentiodynamische Strom-Potential-Kurven aufgenommen. Bei einer Änderungsgeschwindigkeit des Potentials von 10mV/s wurde die in Abb.9.1 dargestellte Kurve bei steigendem und fallendem Potential erhalten. Es zeigt sich, daß im Potentialbereich zwischen -0,5V und 0,5V das Eisen nahezu ideal polarisierbar ist. In diesem Potentialbereich liegt also Passivität vor, und es finden auch keine Redoxreaktionen statt. Bei tieferen Potentialen wird Nitrat reduziert. Bei Potentialen über 0,5V wird ein anodisches Strom-Maximum beobachtet. Bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche fließt dabei eine Ladung von etwa $0,9 \text{ mAs/cm}^2$. Dies entspricht einem Umsatz von 5 bis 10 monomolekularen Schichten.

9.2 Impedanzspektren

Impedanzspektren wurden am Eisen im Potentialbereich -0,5V bis 0,5V aufgenommen, wo nahezu ideale Polarisierbarkeit vorliegt. Das Potential wurde stufenweise um 0,1V verändert. In Abb.9.2 sind Impedanzspektren bei anodischer Polarisierung in Potentialbereich von 0 bis 0,5V und in Abb.9.3 bei kathodischer Polarisierung in Potentialbereich von 0 bis -0,5V dargestellt. Die stationären Gleichströme erhöhten sich mit steigender Polarisierung anodisch bis etwa $0,7 \mu\text{A/cm}^2$ bei 0,5V, und kathodisch bis etwa $-10 \mu\text{A/cm}^2$ bei -0,5V (vgl. Abb.11.5).

Die Spektren zeigen in Frequenzbereich über 10Hz, wie zu erwarten ist, das Verhalten einer ideal polarisierbaren Elektrode, die mit dem Modell einer Verlust-Kapazität für die Impedanz der Passivschicht beschrieben werden kann.

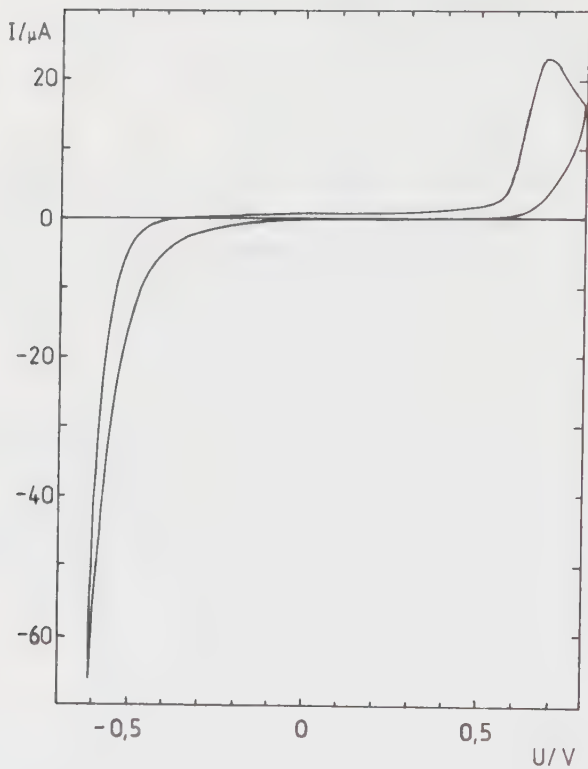


Abb.9.1 Eisen/Nitratschmelze bei 170°C
Potentiodynamische Strom-Potential-Kurven bei
 ± 10 mV/s.

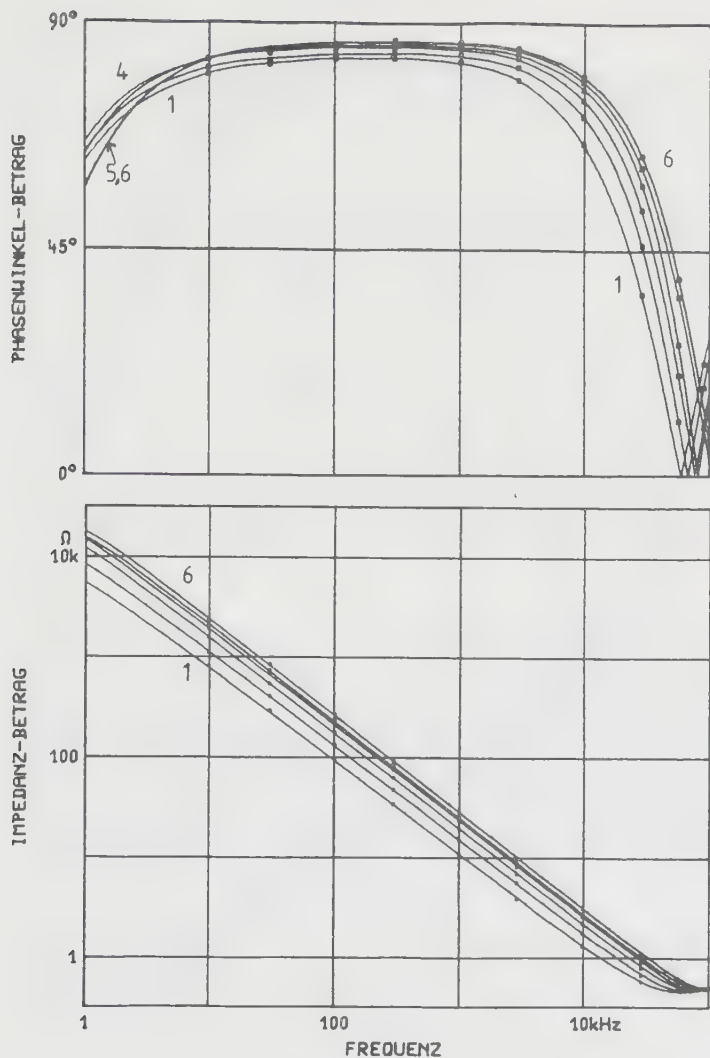


Abb.9.2

Fe/Nitratschmelzen bei 170°C, stromlos und bei anodischer Polarisation aufgenommene Impedanzspektren

Kurve	Potential/V	Gleichstrom/ μ A
1	0	0,16
2	0,1	0,18
3	0,2	0,26
4	0,3	0,35
5	0,4	0,42
6	0,5	0,52

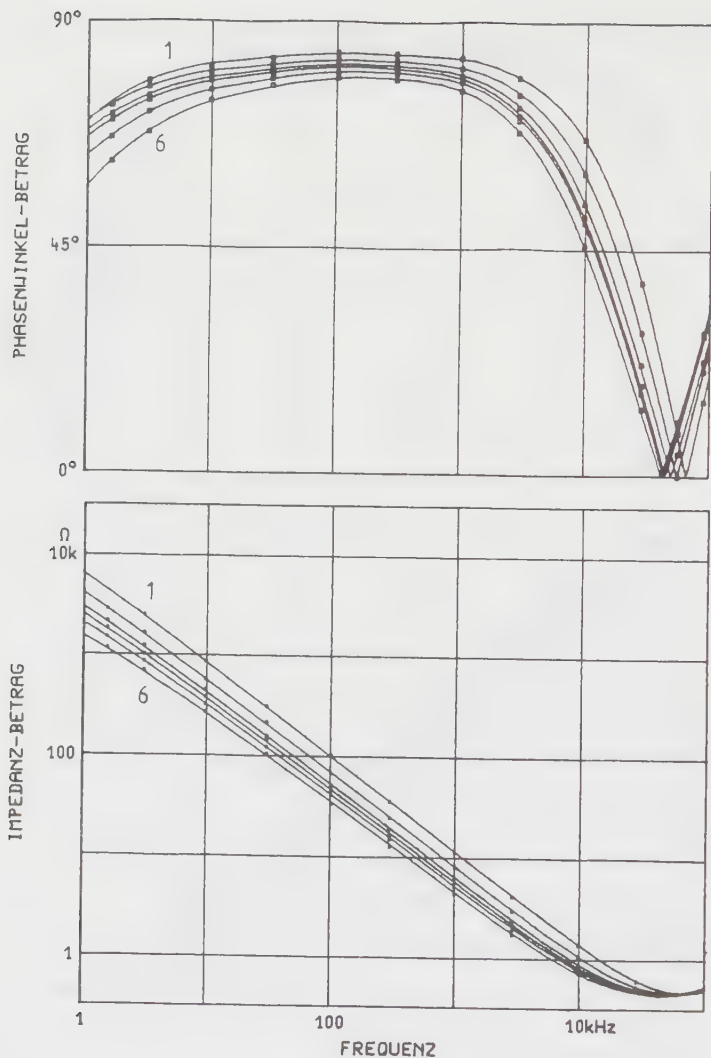


Abb.9.3

Fe/Nitratschmelzen bei 170°C, stromlos und bei kathodischer Polarisation aufgenommene Impedanzspektren

Kurve	Potential/V	Gleichstrom/ μ A
1	0	0,10
2	-0,1	-0,51
3	-0,2	-1,1
4	-0,3	-1,9
5	-0,4	-3,4
6	-0,5	-7,4

Bei sehr hohen Frequenzen (über 50kHz) überwiegt der mitgemessene Widerstand in der Schmelze, der bezogen auf die geometrische Oberfläche der Elektrode etwa $0,3 \Omega \text{ cm}^2$ beträgt. Das durch den Wechsel des Vorzeichens des Phasenwinkels und durch ein Minimum des Impedanzbetrags angekündigte induktive Verhalten am obere Ende des Frequenzbereichs wird hervorgerufen durch eine Störung der Messung durch die Streukapazität zwischen Gegenelektrode und Bezugselektrode /16/.

Bei tiefen Frequenzen zeigt der Verlauf des Phasenwinkels, daß parallel zur Deckschicht-Impedanz ein Widerstand sich bemerkbar macht. Dieser wird mit steigender anodischer und kathodischer Polarisation kleiner und ist bei kathodischer Polarisation kleiner als bei der entsprechenden anodischen Polarisation. Die Potentialabhängigkeit des Widerstands entspricht etwa der Potentialabhängigkeit des Betrag des stationären Gleichstroms.

Hinsichtlich der Impedanz der Deckschicht zeigt sich, daß der Betrag der Impedanz mit steigendem Potential von -0,5V bis 0,5V monoton um etwa eine Faktor 8 bei 100Hz ansteigt und das Gefälle des Frequenzverlaufs zunimmt. Daraus ist zu schließen, daß die Kapazität der Deckschicht infolge wachsender Dicke abnimmt und der Verlustwinkel im Sinne eine Young-Impedanz infolge abnehmender relativer Eindringtiefe abnimmt.

10. Ermittlung der Parameter an Eisen

10.1. Ersatzschaltung zur Auswertung der Impedanzspektren

Da alle Spektren eine ähnliche Gestalt haben, kann eine einzige Ersatzschaltung für ihre Auswertung verwendet werden. Durch Analyse der Gestalt der gemessenen Kurven wird eine einfache Ersatzschaltung entwickelt (Abb.10.1), mit der alle Spektren hinreichend genau optimiert werden können.

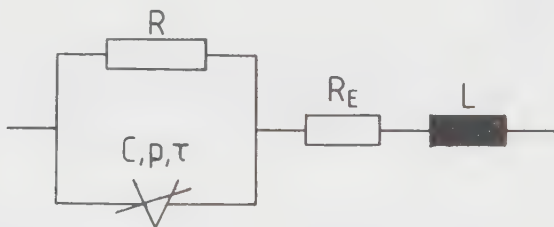


Abb.10.1 Ersatzschaltung zur Optimierung von Impedanzspektren an Eisen in Nitratschmelze

Sie enthält eine Young-Impedanz als Deckschicht-Impedanz (vgl. Kap.4.2). Parallel zur Deckschicht-Impedanz liegt eine Teilimpedanz in Form eines einfachen Widerstands R , der die parallel ablaufenden Prozesse berücksichtigt. In Serie dazu liegen der Widerstand R_E der Schmelze zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde und eine Selbstinduktion L , durch die hochfrequente Störungen der Messung simuliert werden /16/.

Tabelle 10.1 Parameter bei Polarisation in Stufen im Bereich
-0,5V bis 0,5V, 30 min nach Potentialeinstellung

U/V	I/ μ A	C/ μ F	p.100	τ/μ s	R/k Ω	R _E / Ω	L/nH	
0	0,10	11,4	4,9	5,0	34	0,47	500	$\pm 0,18$
		$\pm 0,2$		± 1	± 4	$\pm 0,02$	± 10	
-0,1	-0,51	15,2	5,4	3,0	28	0,45	520	$\pm 0,23$
		$\pm 0,5$		$\pm 0,5$	± 6	$\pm 0,02$	± 10	
-0,2	-1,1	19,0	5,7	2,6	20	0,45	510	$\pm 0,29$
		$\pm 0,7$		$\pm 0,5$	± 2	$\pm 0,02$	± 10	
-0,3	-1,9	21,0	5,9	2,5	17	0,45	560	$\pm 0,26$
		$\pm 0,8$		$\pm 0,5$	± 2	$\pm 0,02$	± 10	
-0,4	-3,4	22,2	6,2	2,0	12	0,43	570	$\pm 0,20$
		$\pm 0,6$		$\pm 0,3$	± 1	$\pm 0,03$	± 10	
-0,5	-7,4	25,2	6,5	1,8	7	0,44	550	$\pm 0,20$
		$\pm 0,6$		$\pm 0,3$	± 1	$\pm 0,03$	± 10	
0	0,16	12,1	5,1	6,0	18	0,45	600	$\pm 0,10$
		$\pm 0,4$		± 1	± 6	$\pm 0,02$	± 10	
0,1	0,18	9,1	4,8	10	28	0,46	620	$\pm 0,22$
		$\pm 0,3$		± 2	± 5	$\pm 0,02$	± 10	
0,2	0,26	7,3	4,0	11	39	0,48	590	$\pm 0,25$
		$\pm 0,3$		± 3	± 7	$\pm 0,02$	± 10	
0,3	0,35	6,1	3,8	11	41	0,48	630	$\pm 0,24$
		$\pm 0,3$		± 3	± 7	$\pm 0,02$	± 10	
0,4	0,42	5,8	3,4	15	33	0,47	400	$\pm 0,18$
		$\pm 0,2$		± 5	± 4	$\pm 0,02$	± 10	
0,5	0,52	5,1	3,3	15	37	0,49	410	$\pm 0,17$
		$\pm 0,2$		± 5	± 4	$\pm 0,02$	± 15	

10.2. Auswertung der Spektren

Die Kurven in Abb.9.2 und 9.3 geben die optimierten Spektren wieder. Die eingezeichneten Punkte sind den gemessenen Impedanzspektren entnommen. Man sieht, daß die Meßkurven und die optimierten Kurven innerhalb die Meßgenauigkeit überall übereinstimmen. In Tab.10.1 sind die erhaltenen Parameter, die mittlere Abweichung des berechneten vom gemessenen Phasenwinkel sowie die quasistationären Endwerte des Gleichstroms als Funktion des Potentials dargestellt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist sehr gut. Quasistationäre Zustände stellen sich am Eisen in Nitratschmelze bei 170°C innerhalb von etwa 30 min ein.

In den Abb.10.2 bis 10.5 ist die Potentialabhängigkeit der variablen Parameter dargestellt. Die zur Impedanz der Deckschicht gehörende Kapazität C fällt mit steigendem Potential monoton ab (Abb.10.2). Die relative Eindringtiefe p im Sinne des Modells von Young (Kap.4.2) erniedrigt sich linear mit steigendem Potential (Abb.10.3). Die Zeitkonstante τ erhöht sich mit steigendem Potential, wobei zwischen 0V und 0,1V ein Sprung zu beobachten ist. Oberhalb von 0V ist τ allerdings sehr schlecht bestimmbar. Dies liegt in der Natur dieser sehr kleinen Zeitkonstante, die sich in Spektrum erst bei hohen Frequenzen auswirkt, wo die Impedanz im wesentlichen durch den Widerstand R_E der Schmelze bestimmt wird.

Der Widerstand R parallel zur Deckschicht-Impedanz wächst mit steigendem Potential angenähert linear an. In Abb.10.5 kann man erkennen, daß dieser Widerstand nicht immer stationäre Werte erreicht hat. Die Messungen sind bei der dargestellten Meßserie von Potential 0 ausgehend zunächst im kathodischen Bereich bei stufenweise fallenden Potential vorgenommen worden. Dann wurde das Potential auf 0 erhöht und im anodischen Bereich das Potential stufenweise erhöht. Bei den anderen Parametern (C , p und τ) ist der Unterschied der Werte bei der ersten und zweiten Messung bei 0V nicht größer als der Meßfehler; beim Widerstand R ist der Unterschied deutlich größer.

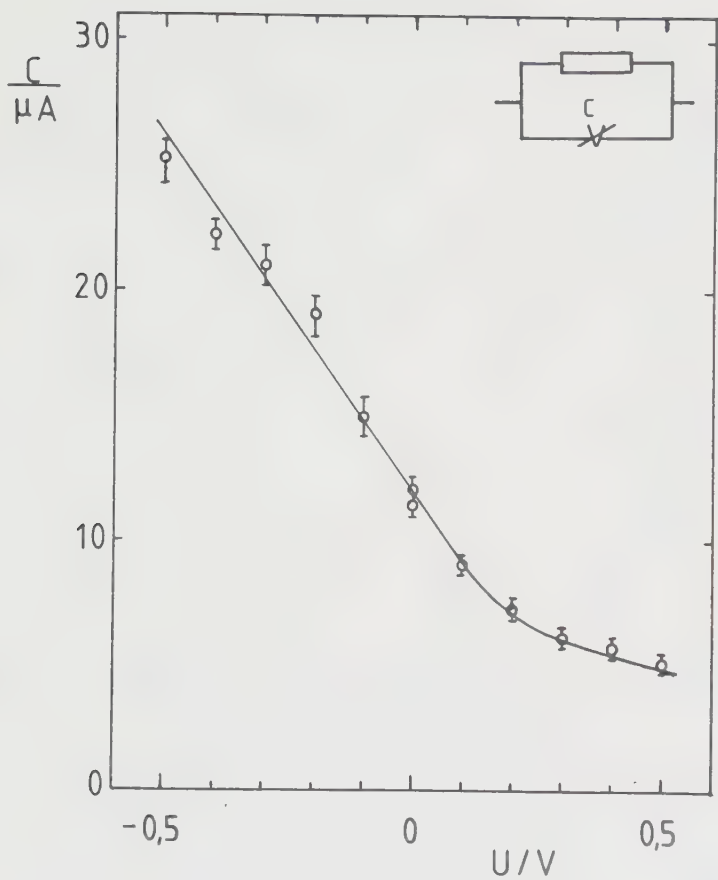


Abb.10.2 Abhängigkeit der Kapazität C der Passivschicht
vom Potential U

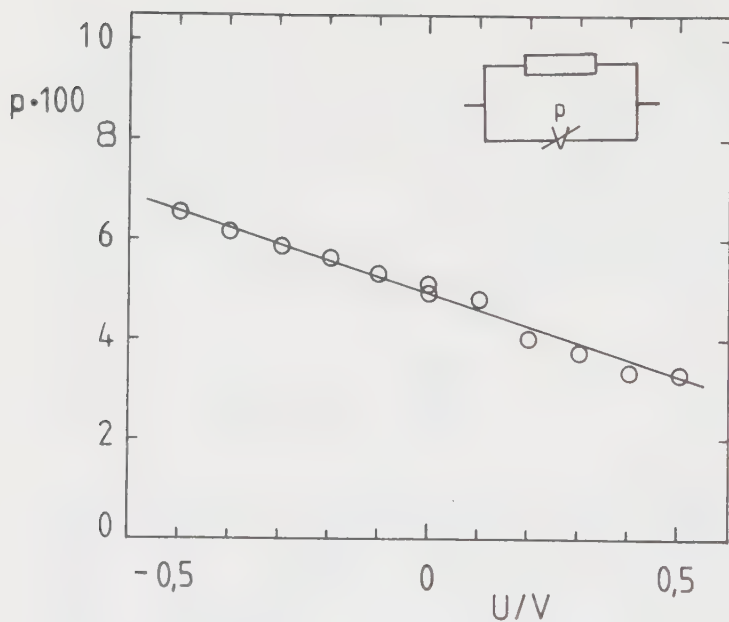


Abb.10.3 Abhängigkeit der relative Eindringtiefe p der Young-Impedanz vom Potential U

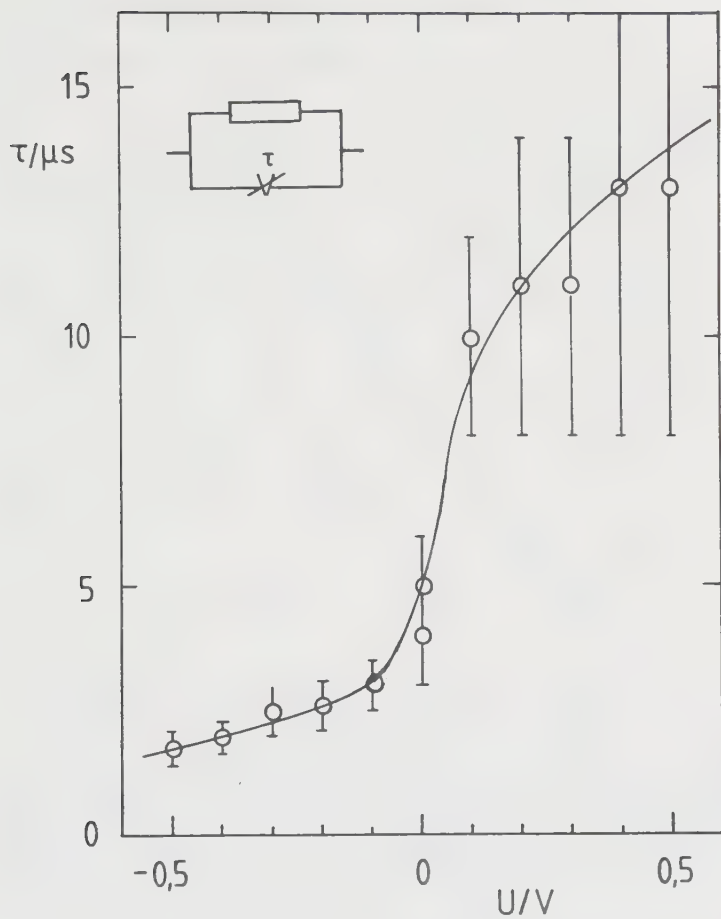


Abb.10.4 Abhängigkeit der Zeitkonstante τ der Young-Impedanz vom Potential U

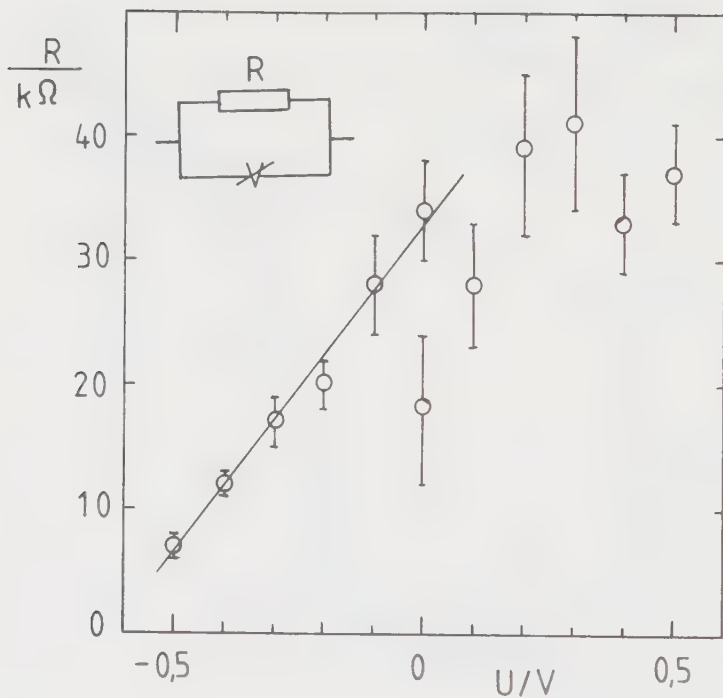


Abb.10.5. Abhängigkeit des Widerstands R (vgl. Abb.10.1) vom Potential U

11. Diskussion der Ergebnisse an Eisen

11.1. Eigenschaften der Passivschicht

Nach dem gleichen Verfahren wie bei den Messungen an Aluminium wurden auch aus den Parametern der Young-Impedanz an Eisen Eigenschaften der Passivschicht ermittelt.

Angenommen, daß die Passivschicht auf Eisen aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ besteht, wurden die folgenden Daten für die Ermittlung der Eigenschaften der Passivschicht verwendet:

Molmasse	M	=	159,7 g mol ⁻¹
Dichte	ρ	=	5,24 g cm ⁻³
relative Dielektrizitätskonstante	ϵ	=	12 $\pm$ 1
Rauhigkeitsfaktor	r	=	1,5

Daraus ergibt sich das Molvolumen

$$v = M/\rho = 30,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

und gemäß Gl(8.5) die mittlere Dicke einer Monolage

$$d_1 = (v/N_L)^{1/3} = 0,37 \text{ nm} \quad (11.1)$$

Aus den in Tab.10.1 zusammengestellten Daten für C, p und τ und gemäß den Gl(8.2) bis (8.4) wurden die in Tab.11.1 dargestellten Daten für die Dicke d, die Eindringtiefe d_0 , den Gleichstromwiderstand R_s und die Leitfähigkeit σ an der Oberfläche erhalten. Die Potentialabhängigkeiten dieser Daten sind in den Abb.11.1 bis 11.4 dargestellt.

Wie Abb.11.1 zeigt, nimmt die Schichtdicke mit steigendem Potential zu. Zwischen -0,2V und 0,5V ist diese Zunahme linear gemäß

$$d(U) = (114 \pm 10 + U \cdot (275 \pm 5) \text{ V}^{-1})_{\text{nm}} \quad (11.2)$$

Tabelle 11.1 Potentialabhängigkeit der Schichtdicke d , der Eindringtiefe d_0 , der Leitfähigkeit σ_0 an der Oberfläche und des Gleichstromwiderstands R_s

U/V	d/nm	d_0/nm	$\sigma_0/\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	R_s/Ω
0	110 ± 8	$5,4 \pm 0,4$	$0,21 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,7 \cdot 10^8$
-0,1	82 ± 6	$4,4 \pm 0,3$	$0,35 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,4 \cdot 10^7$
-0,2	66 ± 5	$3,8 \pm 0,3$	$0,40 \pm 0,05$	$5,7 \pm 1,1 \cdot 10^6$
-0,3	60 ± 4	$3,5 \pm 0,2$	$0,43 \pm 0,06$	$2,8 \pm 0,5 \cdot 10^6$
-0,4	56 ± 4	$3,5 \pm 0,2$	$0,53 \pm 0,06$	$9,6 \pm 1,3 \cdot 10^5$
-0,5	50 ± 4	$3,2 \pm 0,3$	$0,59 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,5 \cdot 10^5$
0	103 ± 7	$5,3 \pm 0,4$	$0,18 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,2 \cdot 10^8$
0,1	138 ± 10	$6,6 \pm 0,5$	$0,11 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,2 \cdot 10^9$
0,2	172 ± 12	$6,9 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,02$	$9,6 \pm 2,5 \cdot 10^{10}$
0,3	205 ± 14	$7,8 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,02$	$4,8 \pm 1,2 \cdot 10^{11}$
0,4	216 ± 14	$7,3 \pm 0,5$	$0,07 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,7 \cdot 10^{13}$
0,5	245 ± 16	$8,2 \pm 0,5$	$0,07 \pm 0,02$	$3,6 \pm 1,2 \cdot 10^{13}$

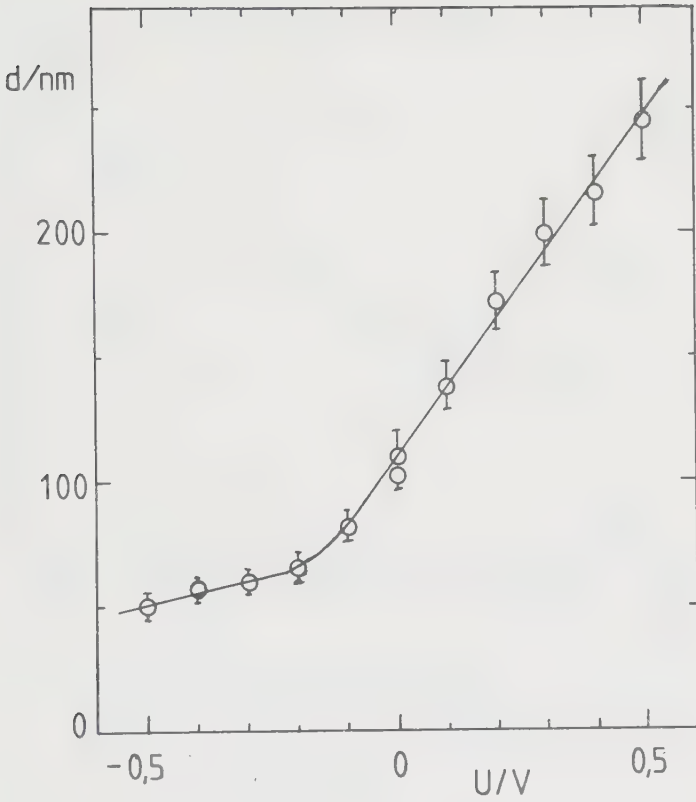


Abb.11.1 Abhängigkeit der Schichtdicke d vom Potential U

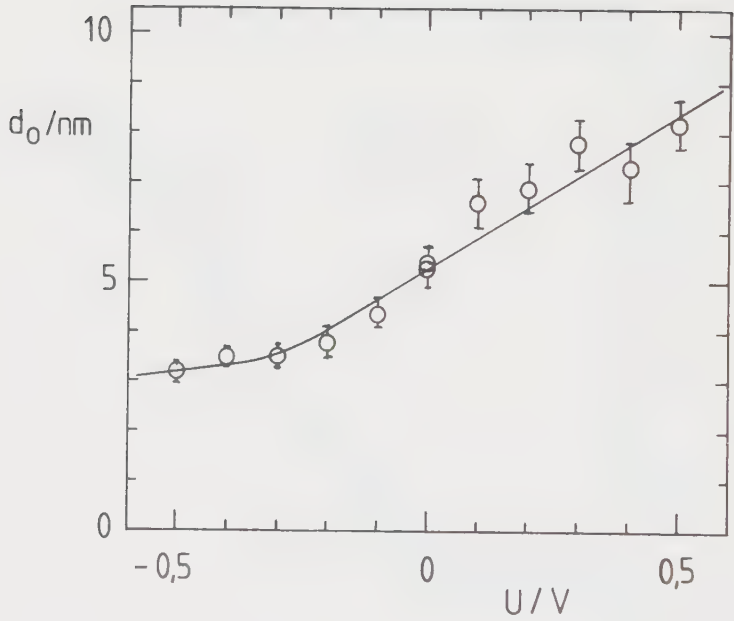


Abb.11.2 Abhängigkeit der Eindringtiefe d_0 vom
Potential U

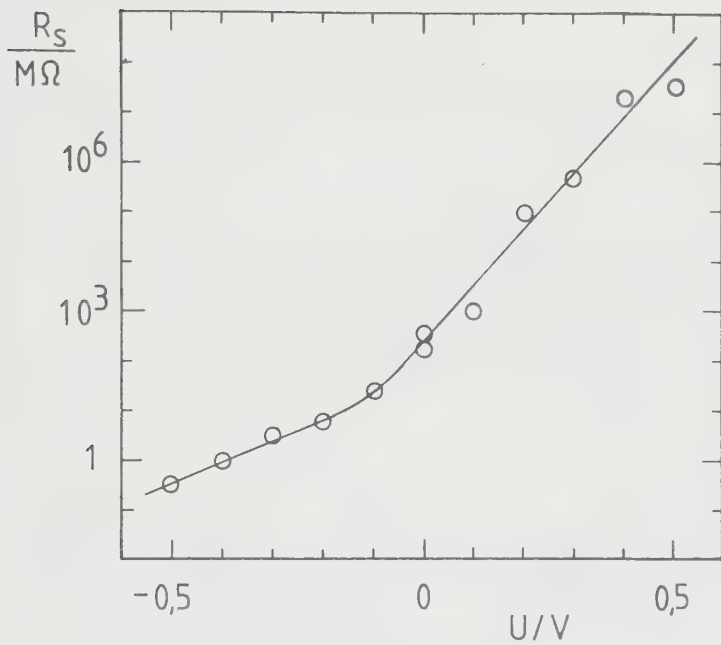


Abb.11.3 Abhängigkeit des Gleichstromwiderstands R_s
vom Potential U

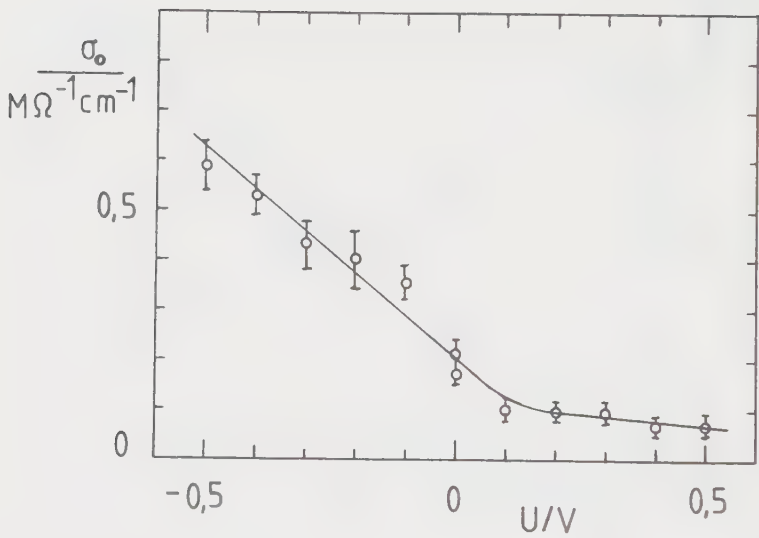


Abb.11.4 Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ_0 an der
Oberfläche der Schicht vom Potential U

Die Zahl der 'Monolagen' ergibt sich nach Gl.(11.1)

$$n = d/d_1$$

hieraus zu

$$n(U) = 310 \pm 27 + U \cdot (750 \pm 15) V^{-1} \quad (11.3)$$

Die Eindringtiefe nimmt in diesem Bereich angenähert linear mit steigendem Potential zu (Abb.11.2). Wegen der Unsicherheit der Bestimmung der Zeitkonstante τ sind für den Widerstand R_s und die Leitfähigkeit σ_0 an der Oberfläche nur die Größenordnungen bestimmbar. Der nach Gl(8.3) ermittelte Gleichstromwiderstand R_s der Schicht nimmt in diesem Potentialbereich exponentiell zu:

$$R_s = (0,3 \pm 0,1) \cdot G\Omega \cdot \exp(U \cdot 11 V^{-1}) \quad (11.4)$$

Bei stärkerer kathodischer Polarisation (unterhalb von $-0,1V$) verläuft die Potentialabhängigkeit aller Deckschicht-Parameter d , d_0 , σ_0 und R_s deutlich flacher. In diesem Potentialbereich ist die Dicke der Schicht kleiner als 70nm.

11.2. Faraday-Impedanz

Die Faraday-Impedanz wird hier durch ein einziges Impedanz-element, dem Widerstand R , beschrieben. Wie bereits in Abb.10.5 dargestellt, steigt dieser Widerstand mit dem Potential an. Dies ist deutlich bei kathodischer Belastung ausgeprägt, wo auch der Anstieg des kathodischen Stroms steiler ist. Bei anodischer Polarisation ist dieser Widerstand größeren Schwankungen unterworfen. Stationäre Endwerte stellen sich kaum ein und sind innerhalb der Zeit, in der sich die stationären Endwerte der Deckschichtdicke und der anderen Deckschicht-Parameter einstellen, noch lange nicht erreicht.

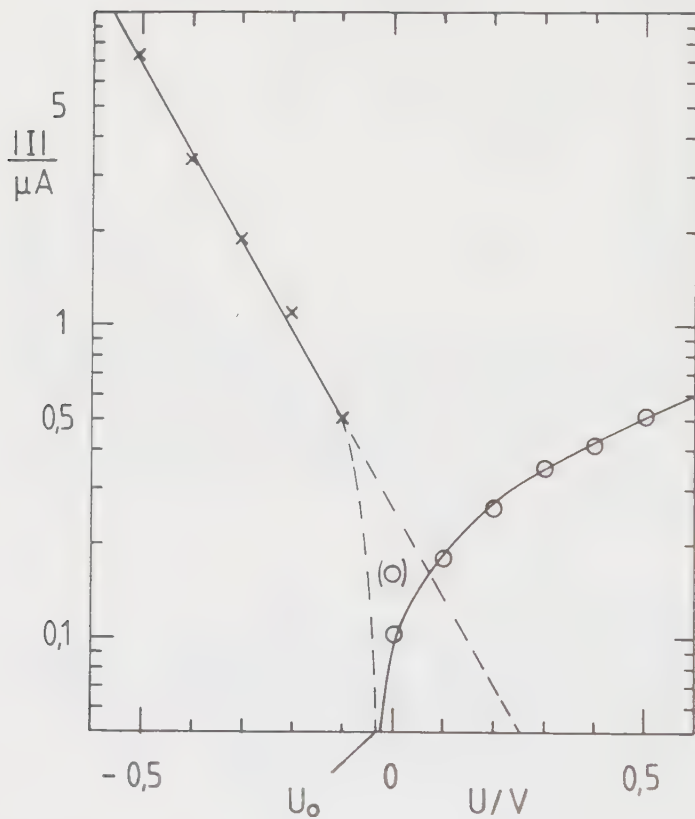


Abb.11.5 , Abhängigkeit des stationären Stroms I vom Potential U während der Impedanzmessungen

- (o) noch nicht stationär
- x kathodische Ströme
- o anodische Ströme

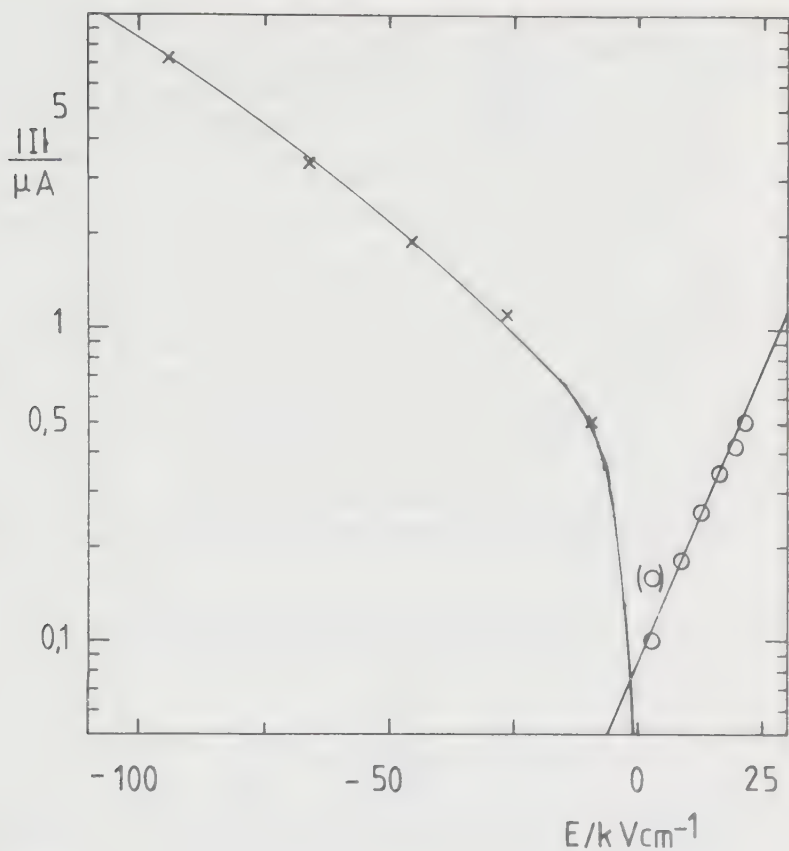


Abb.11.6 Abhängigkeit des stationären Stroms I vom Potential U während der Impedanzmessungen

- (o) noch nicht stationär
 x kathodische Ströme
 o anodische Ströme

Der Verlauf der Strom-Potential-Kurven in Abb.11.5 und der Strom-Feldstärke-Kurven in Abb.11.6 zeigt, daß (wie bei Aluminium) bei kathodischer Polarisation ein "Durchtritt" (d.h. ein einmaliger aktivierter Transportschritt) und bei anodischer Polarisation ein "Transport" (d.h. mehrere hintereinander ablaufende aktivierte Transportschritte) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Für kathodische Polarisation ergibt sich folgendes:

Aus Abb.11.5 erhält man als Steigung der Kurve $\lg|I|$ als Funktion der Polarisation für den kathodischen Prozeß

$$d \lg|I|/d|U| = 1,76 \pm 0,05 \text{ V}^{-1} \quad (11,5)$$

Dem entspricht eine Erhöhung der Polarisation um $570 \pm 17 \text{ mV}$ pro Strom-Dekade. Durch Einsetzen des Wertes der Steigung nach Gl.(11.5) in Gl.(8.18)

$$\lg|I| = \lg|I(U_0)| + \lg e \cdot (1-\alpha) \frac{|z|F}{RT} \cdot (U-U_0)$$

erhält man

$$(1 - \alpha) \cdot |z| = 0,155 \pm 0,005$$

Setzt man $z = 1$, ist der (anodische) Durchtrittskoeffizient der Butler-Volmer Gleichung

$$\alpha = 0,845 \pm 0,005$$

Gemäß Gl.(8.22)

$$R_d = RT / [\lg e (1 - \alpha) \cdot z F \cdot |I_e(U)|]$$

ergibt sich der differentielle Durchtrittswiderstand R_d . Diese Widerstände R_d , die nach Gl.(8.22) durch Einsetzen der gemessenen Gleichströme I ergeben, sind wesentlich größer als

die Widerstände R, die als "Faraday-Impedanz" aus den Impedanzspektren erhalten wurden. Das kann (wie bei Aluminium) als Auswirkung eines parallelen Ionen-Widerstand gedeutet werden. Dieser kann bei kathodischer Polarisierung nach Gl.(8.23)

$$1/R_{\text{Ion}} = 1/R - 1/R_d$$

abgeschätzt werden. Die berechneten Werte sind in Tab.11.2 dargestellt.

Tabelle 11.2 Differentieller Durchtrittswiderstand R_d , differentieller Ionen-Widerstand R_{Ion} , aus den Impedanzspektren ermittelter Widerstand R und gemessener Gleichstrom I als Funktion des Potentials U bei kathodischer Polarisierung

U/V	I/ μ A	R/k Ω	R_d /k Ω	R_{Ion} /k Ω
0	0,10	34	5680	34
		± 4	± 852	± 5
-0,1	-0,51	28	1114	29
		± 6	± 167	± 7
-0,2	-1,1	20	516	21
		± 2	± 77	± 3
-0,3	-1,9	17	299	18
		± 2	± 45	± 3
-0,4	-3,4	12	167	13
		± 1	± 25	± 2
-0,5	-7,4	7	77	8
		± 1	± 12	± 1

Bei anodischer Polarisation ist der Transport der Eisenionen durch die Schicht geschwindigkeitsbestimmend. Den differentiellen Ionen-Widerstand erhält man aus der Gleichstrom-Potential-Kurve Abb.(11.7)

$$R_{\text{Ion}} = dU/dI \quad (11.7)$$

Aus dem Ionen-Widerstand R_{Ion} sowie durch Einsetzen des gemessenen Gleichstroms I in Gl.(8.24) und durch Gl.(8.8)

$$R_{\text{Ion}} = 2RT/3F \cdot n'/I_{\text{Ion}} ; \quad n' = d/d'$$

werden die Anzahl n' der Sprünge und die Sprungweite d' bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tab.11.3 zusammengestellt.

Die Sprungzahl n' nimmt mit steigendem Potential stärker zu als die Schichtdicke. Das bedeutet, daß die mittlere Sprungweite d' mit steigendem Potential abnimmt.

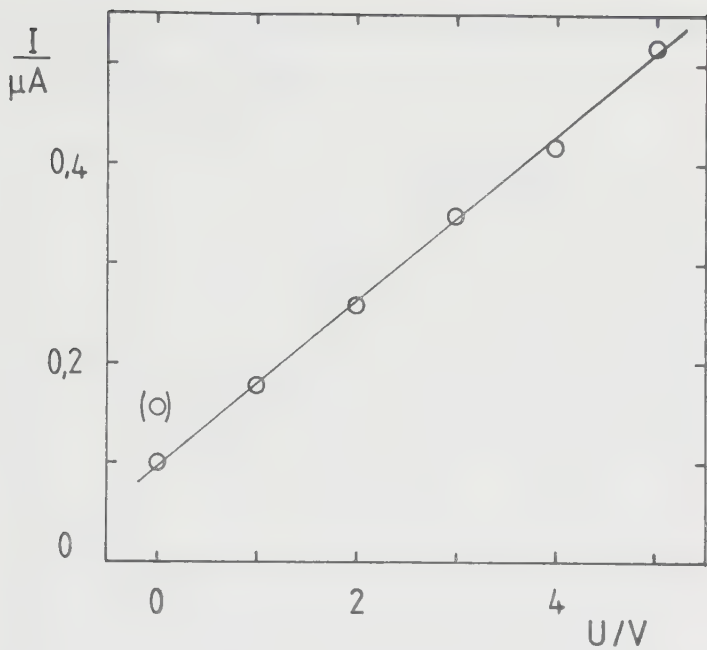


Abb.11.7 Abhängigkeit des stationären Stroms I vom
Potential U während anodischer Polarisation
(O) nicht stationär

Tabelle 11.3 Aus den Impedanzspektren ermittelter Widerstand R (Abb.10.1), Schichtdicke d , gemessener Gleichstrom I , differentieller Ionen-Widerstand R_{Ion} nach Gl.(11.7), Sprungzahl n' und Sprungweite d' als Funktion des Potentials U bei anodischer Polarisation.

U/V	$I/\mu A$	$R/k\Omega$	d/nm	$(\frac{R_{\text{Ion}}}{n'})/k\Omega$	$R_{\text{Ion}}/k\Omega$	n'	d'/nm
0	0,10	34	110	250	1190	4,8	22,9
		± 4	± 8	± 25	± 238	$\pm 0,7$	$\pm 4,5$
0*	0,16	18	103	156	1190	7,6	13,6
		± 6	± 7	± 16	± 238	$\pm 0,8$	$\pm 2,4$
0,1	0,18	28	138	139	1190	8,6	16
		± 5	± 10	± 12	± 238	$\pm 1,0$	$\pm 3,0$
0,2	0,26	39	172	96	1190	12,4	13,9
		± 7	± 12	± 6	± 238	± 2	$\pm 3,2$
0,3	0,35	41	205	71	1190	16,8	12,2
		± 7	± 14	± 3	± 238	± 3	$\pm 3,0$
0,4	0,42	33	216	60	1190	19,8	10,9
		± 4	± 14	± 2	± 238	± 3	$\pm 2,4$
0,5	0,52	37	245	48	1190	24,8	9,9
		± 4	± 16	± 2	± 238	± 4	$\pm 2,2$

* nicht stationär

12. Vergleich der Ergebnisse an Aluminium und Eisen

12.1 Passivschicht-Eigenschaften von Aluminium und Eisen in Nitratschmelze

Wie bereits in Kap.4.2 erwähnt, ist eine Passivschicht auf einem Metall ein Dielektrikum, das für den Transport von Ionen sehr geringe Leitfähigkeit aufweist. Die Impedanz dieser Schicht wird nach dem in Kap.4.2 beschriebenen Modell einer Schicht mit einem Gradienten der Zeitkonstante $\tau(x)$, durch die Kapazität C der Passivschicht, die relative Eindringtiefe p und die Zeitkonstante τ (in $x = 0$) bestimmt. Aus der Impedanz der Schicht kann man eine Aussage über Eigenschaften der Passivschicht machen. Die aus den Impedanzspektren erhaltenen Parameter für die Passivschicht von Aluminium und Eisen sind in Tab.8.1 und Tab.10.1 dargestellt.

Bei anodischer Polarisierung nimmt die Kapazität der Schicht bei Aluminium und Eisen mit steigendem Potential ab. Die Abnahme ist geringer bei Aluminium als bei Eisen. Sie entspricht einem Wachstum der Schicht in diesem Bereich. Die Schichtdicke d hängt ab von Potential bei Aluminium gemäß Gl.(8.6)

$$d(U) = (15 \pm 1 + U \cdot (4 \pm 0,4) \text{ V}^{-1}) \text{ nm}$$

und bei Eisen gemäß Gl.(11.2)

$$d(U) = (114 \pm 10 + U \cdot (275 \pm 5) \text{ V}^{-1}) \text{ nm}$$

Die Kapazität der Deckschicht auf Eisen nimmt mit steigender kathodischer Polarisierung zu. Die Steigung ist geringer als bei anodischer Polarisierung (Abb.10.2). Die Schichtkapazität bei Aluminium zeigt dagegen keine deutliche Abhängigkeit vom Potential bei kathodischer Polarisierung.

Wie erwartet, nimmt also die Schichtdicke mit steigendem anodischen Potential zu, und zwar bei Aluminium von 11,4nm bei 0V bis 19,6nm bei 2V (Abb.8.1). Dies entspricht einer Zunahme von etwa 4nm/V. Bei Eisen nimmt die Schichtdicke mit steigendem Potential von 50nm bei -0,5V bis 245nm bei 0,5V zu. Die Dicke ändert sich bei anodischer Polarisierung wesentlich stärker als bei kathodischer Polarisierung (Abb.11.2). Bei anodischer Polarisierung beträgt die Zunahme mit steigendem Potential etwa 270nm/V und bei kathodischer Polarisierung etwa 53nm/V.

Die relative Eindringtiefe nimmt bei Aluminium zuerst zu und dann ab mit steigendem anodischen Potential. Während kathodischer Polarisierung ist keine deutliche Tendenz zu beobachten. Im allgemeinen liegt die relative Eindringtiefe zwischen 7,2% und 4,6%. Bei Eisen liegt die relative Eindringtiefe zwischen 6,5% und 3,3% und fällt mit steigendem Potential linear ab (Abb.10.3).

Die absolute Eindringtiefe d_0 zeigt bei Aluminium bei kathodischer Polarisierung keine deutliche Potentialabhängigkeit aber bei anodischer Polarisierung nimmt sie geringfügig von 0,72nm bei 0V bis 0,90nm bei 2V zu (Abb.8.2). Bei Eisen nimmt die Eindringtiefe mit steigendem Potential deutlich zu von 3,2nm bei -0,5V bis 8,2nm bei 0,5V. Die Zunahme ist größer im anodischen als im kathodischen Bereich (Abb.11.2).

Die Zeitkonstante τ verhält sich bei Aluminium wie die relative Eindringtiefe. Bei Eisen nimmt sie mit steigendem Potential zu (Abb.10.4). Wegen der Unsicherheit der Bestimmung kann man jedoch keine sichere Aussage machen.

12.2. Faraday-Impedanz von passivem Aluminium und passivem Eisen in Nitratschmelze

In beiden Fällen sind die anodisch und kathodisch ablaufenden Reaktionen verschieden; die anodische Reaktion besteht aus Metallauflösung und die kathodische Reaktion aus Nitrat-reduktion. Der entsprechende Parameter für die Faraday-Impedanz wird durch einem aus den Impedanzspektren ermittelten Widerstand R dargestellt (Abb.10.1).

Bei Aluminium nimmt dieser Widerstand mit steigendem Potential von $7k\Omega$ bei $-1,5V$ bis $1390k\Omega$ bei $-0,5V$ drastisch zu. Zwischen $-0,5V$ und $1,0V$ ist R unbestimmbar groß und ab $1,0V$ bis $1,5V$ nimmt R auf $814k\Omega$ ab. Die Potentialabhängigkeit des Widerstands R bei Eisen unterscheidet sich deutlich hiervon. Bei kathodischer Polarisation nimmt der Widerstand von $7k\Omega$ bei $-0,5V$ bis $34k\Omega$ bei $0V$ zu, dagegen werden bei anodischer Polarisation Schwankungen beobachtet (Abb.10.5).

Es wurde gezeigt, daß bei kathodischer Polarisation ein einmaliger aktivierter Transportschritt ("Durchtritt") geschwindigkeitsbestimmend ist. Der entsprechende Parameter für den "Durchtritt" ist der differentielle Durchtrittswiderstand R_d . Dieser differentielle Durchtrittswiderstand ergibt sich durch Differentiation der Butler-Volmer-Gleichung als Funktion des stationären Stroms I_e und damit als Funktion des Potentials U gemäß Gl.(8.22)

$$R_d = RT / [\lg e (1-\alpha) \cdot z F \cdot |I_e(U)|]$$

Falls eine Ionen-Komponente parallel zur elektronischen Komponente des Wechselstroms auftritt, entspricht diese einem differentiellen Ionen-Widerstand R_{Ion} , der nach Gl.(8.23)

$$1/R_{Ion} = 1/R - 1/R_d$$

abgeschätzt werden kann.

Das Verhalten des nur bei kathodischer Polarisation auftretenden differentiellen Durchtrittswiderstand R_d scheint bei Aluminium und Eisen ähnlich zu sein. Bei Aluminium nehmen R_d und R_{Ion} mit steigendem Potential drastisch zu. Bei Eisen nimmt nur R_d mit steigendem Potential drastisch zu. Die Zunahme von R_{Ion} ist hier viel geringer als die von R_d und die Werte von R_{Ion} sind fast gleich den Werten des im kathodischen Bereich aus den Spektren ermittelten Widerstands R .

Bei anodischer Polarisation ist der Transport der Metallionen durch die Schicht (d.h. mehrere hintereinander ablaufende aktivierte Transportschritte, "Sprünge") geschwindigkeitsbestimmend. Der entsprechende differentielle Ionen-Widerstand R_{Ion} wird bei genügend hoher Spannung in der Deckschicht aus der Gleichstrom-Potential-Kurve berechnet

$$R_{Ion} = dU/dI$$

Dieser differentielle Ionen-Widerstand R_{Ion} ändert sich bei Aluminium mit dem Potential und beträgt $809k\Omega$ bei $1,0V$ und $650k\Omega$ bei $1,5V$, dagegen ist R_{Ion} bei Eisen konstant und beträgt rund $1M\Omega$.

Die Sprungzahl n' und die Sprungweite d' werden nach Gl.(3.24) und Gl.(8.8) bestimmt:

$$R_{Ion} = 2RT/3F \cdot n'/I_{Ion}, \quad n' = d/d'$$

Die Anzahl der Sprünge n' bei Aluminium und Eisen nimmt mit steigendem Potential stärker zu als die Schichtdicke. Das bedeutet, daß die Sprungweite mit steigendem Potential abnimmt. Bei Aluminium nimmt n' von 7 bei $1,0V$ bis 29 bei $2V$ zu während d' von $2nm$ auf $0,7nm$ abnimmt, und bei Eisen nimmt n' von 5 bei $0V$ bis 25 bei $0,5V$ zu während d' von $23nm$ auf $10nm$ abnimmt.

Symbolliste

A	Elektrodenoberfläche	
C	Kapazität	
d	Dicke der Deckschicht	
d_1	mittlere Dicke einer Monolage	
d_o	Eindringtiefe	(Kap.4.2)
d'	Sprungweite bei einem Transportvorgang	(Kap.8.2)
e	Basis der natürlichen Logarithmus (Eulersche Zahl $e = 2,71828\dots$)	
E	Feldstärke	
E_o	Vergleichsfeldstärke	(Kap.8.2)
f	Frequenz	
F	Faraday-Konstante ($F = 96487 \text{ As mol}^{-1}$)	
i	Nummer eines Meßzeitpunktes bei dem jeweils eine bestimmte Frequenz durchlaufen wird	(Kap.3.5)
i	imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)	
$\hat{I}$	Strom	
$\hat{I}$	Wechselstromamplitude	
Im	Imaginärteil	
$I(\omega)$	Wechselstrom	
J	Stromdichte	
J_{kr}	kritische Stromdichte der Passivierung	
J_o	Austauschstromdichte für Durchtritt	
J^*	Austauschstromdichte für Transportvorgang	(Kap.3.5)
k	Nummer eines Spektrums innerhalb einer Folge	(Kap.3.5)
k	Geschwindigkeitskonstante	
lg x	dekadischer Logarithmus von x	
ln x	natürlicher Logarithmus von x	
L	Induktivität	
M	Molmasse des Deckschichtmaterials	
n	mittlere Anzahl der Monolagen einer Deckschicht	
n'	Sprungzahl	(Kap.8.2)
N_L	Loschmidt-Konstante ($N_L = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	
p	Verlustfaktor, relative Eindringtiefe	(Kap.4.2)
r	Rauigkeitsfaktor	
R	Widerstand	
R	Gas-Konstante ($R = 8,31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	
R_d	differentieller Durchtrittswiderstand	

Re	Realteil	
R_T	Widerstand in Schmelze zwischen Arbeitselektrode und Potentialsonde	
R_{ion}	Widerstand für Ionentransport in einer Deckschicht	
R_M	Meßwiderstand	
R_s	Gleichstromwiderstand der Schicht nach dem Young-Modell gerechnet	(Kap.4.2)
t	Zeit	
t_i	Meßzeitpunkte ($i = 0,1,2, \dots$)	(Kap.3.5)
t_I	Impulsdauer	(Kap.3.5)
t_o	interpolierte Zeitpunkte	(Kap.3.5)
t_P	Periodendauer	(Kap.3.5)
T	absolute Temperatur	
U	Spannung	
$\hat{U}$	Wechselspannungsamplitude	
U_o	Ruhepotential ($J = 0$)	
U_s	Spannung innerhalb der Deckschicht	
$U(\omega)$	Wechselspannung	(Kap.3.5)
v	Geschwindigkeit des logarithmischen Frequenzvorschubs	
v	Molvolumen des Deckschichtmaterials	
W	Warburg-Parameter	
x	Abstand von der Grenzfläche Schicht/Schmelze innerhalb der Deckschicht	(Kap.4.2)
Y	reduzierte Young-Impedanz	(Abb.4.3)
z	Ladungszahl eines Durchtritts oder eines Ions	
Z	Impedanz	
α	Verlustwinkel	(Kap.4.2)
α	anodischer Durchtrittskoeffizient	
Δ	Meßsignal des Impedanzbetrags	(Kap.3.3)
ϵ	(relative) Dielektrizitätskonstante	
ϵ_o	Influenzkonstante ($\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ As V}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
η	Überspannung	
ρ	Dichte der Deckschicht	
σ	Leitfähigkeit	
τ	Zeitkonstante	(Kap.4.2)
φ	Phasenwinkel	
Φ	Vergleichsüberspannung	(Kap.8.2)
ω	Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$)	

Literatur-Zitate

- /1/ J. Keir, Phil. Trans. 80 (1790) 359.
- /2/ W. Hisinger, J. J. Berzelius, Gilb. Ann. 27 (1807) 275.
- /3/ M. Faraday, Phil. Mag. 9 (1836) 53.
- /4/ H. Heathcote, Z. Physik Chem. 37 (1907) 368; J. Chem. Soc. (London) 26 (1907) 899.
- /5/ H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin-New York 1979.
- /6/ R. Piontelli et al., J. Chem. Phys. 24 (1956) 1113.
- /7/ R. Littlewood, E. Argen, Electrochim. Acta 4 (1961) 155.
- /8/ T. Notoya, R. Midorikawa, Denki Kagaku 36 (1968) 114.
- /9/ R.D. Armstrong, T. Dickinson, M. Reid, Electrochim. Acta 21 (1976) 1143.
- /10/ T.B. Reddy, Electrochem. Technol. 1 (1963) 325.
- /11/ M. Blander, Ed. Molten Salt Chemistry, 1964. (New York Interscience).
- /12/ B.R. Sundheim, Ed. Fused Salts, 1964. (New York McGraw-Hill).
- /13/ Yu.K. Delimarskii, B.F. Markov, Electrochemistry of Fused Salts; Trans. 1961. (Washington Sigma Press).
- /14/ J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith, Advances in Molten Salt Chemistry; Vol. 1 1971 (New York - London Plenum Press).
- /15/ R.N. Kust, F.R. Duke, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3338.
- /16/ H. Göhr, W. Meißner, Z. Phys. Chem. NF 93 (1974) 217.
- /17/ W. Meißner, Dissertation, Erlangen (1974).
- /18/ G.J. Janz, D.W. James, Electrochim. Acta 7 (1962) 427.
- /19/ H. Gerischer, Z. Elektrochem. 59 (1955) 604.
- /20/ H. Gerischer, M. Krause, Z. Phys. Chem. NF 10 (1957) 264.
- /21/ A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 27.
- /22/ J. Koutecky, R. Brdicka, Collet. Czechoslov. Chem. Commn. 12 (1947) 337.
- /23/ J.E.B. Randles, Trans. Farad. Soc. 44 (1948) 327.
- /24/ F.G. Will, C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 64 (1960) 258.

- /25/ R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- /26/ R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37 (1965) 1351.
- /27/ J.M. Saveant, E. Vianello, Electrochim. Acta 12(1967)629.
- /28/ L.F. Whiting, P.W. Carr, J. Electroanal. Chem. 81(1977)1.
- /29/ D.H. Evans et al., J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1930.
- /30/ S.W. Feldberg et al., in Electrochemistry Vol. II 1972 (Decker New York) 214.
- /31/ P. Delahay, J. Phys. Chem. 70 (1966) 2373.
- /32/ P. Delahay, G.G. Susbielles, J. Phys. Chem. 70 (1966) 3150.
- /33/ P. Schmittinger, D. W. Wabner, Metalloberfläche 26 (1972) 262.
- /34/ H. Göhr, in Dechema-Monographien 90 s. 1 Verlag Chemie Weinheim - New York 1981.
- /35/ H. Göhr, "Impedanzmeßanlage IM3"(1977)(unveröffentlicht).
- /36/ S. Iseki, K. Ohashi, S. Nagaura, Electrochim. Acta 17 (1972) 2239.
- /37/ H.J. Sievert, Diplomarbeit, Erlangen (1978).
- /38/ F. Richter, Dissertation, Erlangen (1980).
- /39/ H. Göhr, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 274.
- /40/ C.A. Schiller, Diplomarbeit, Erlangen (1974).
- /41/ J.E.B. Randles, Disc. Faraday Soc. 1 (1947) 1.
- /42/ B.V. Ershler, Disc. Faraday Soc. 1 (1947) 269.
- /43/ R. Unbehauen, "Systemtheorie", Oldenburg München (1980) 285.
- /44/ M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, in Electroanalytical Chemistry, Vol. 4, Hrsg: A.J. Bard, Marcel Dekker New York (1970) 3.
- /45/ H.A. Kramers, Physiol. Zool. 30 (1929) 522; R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- /46/ R.L. von Meirhaege, E.C. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes, Electrochim. Acta 21 (1976) 39.
- /47/ H. Göhr, GFG- Bericht Go 122/15 (unveröffentlicht).
- /48/ W. Lorenz, G. Salie, J. Electroanal. Chem.80 (1977) 1.
- /49/ H. Göhr, DFG- Bericht Go 122/14 (unveröffentlicht).
- /50/ B.D. Cahan, Z. Nagy, M.A. Genschaw, J. Electroanal. Chem. 119 (1972) 64.

- /51/ D. Inman, J. Scientific Instr. 39 (1962) 391.
- /52/ J.O'M. Bockris et al., J. Sci. Instr. 33 (1956) 438.
- /53/ S.N. Flengas, Sir E. Rideal, Proc. Roy. Soc. A233 (1956) 433.
- /54/ D.J.G. Ives, G.J. Janz, Hrsg: Reference Electrodes Academic Press New York - London (1961).
- /55/ M. Steinberg, N.H. Nachtrieb, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3558.
- /56/ M.H. Miles, A.N. Fletcher, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1761.
- /57/ N. Müller, Dissertation, Erlangen (1980).
- /58/ L. Young, Anodic Oxide Films, 1961 (Academic Press London - New York).
- /59/ H. Göhr, M. Mirnik, C.A. Schiller, J. Electroanal. Chem. (in Druck).
- /60/ S. Tajima, M. Soda, T. Morit, N. Baba, Electrochim. Acta 1 (1959) 205.
- /61/ S. Tajima, Y. Tanabe, M. Shimura, T. Hori, Electrochim. Acta 6 (1962). 127.
- /62/ S. Tajima, Advances in Corrosion Science and Technology Vol. 1 (1970) 299. Plenum Press.
- /63/ G. Hirschmann, Diplomarbeit, Erlangen (1983).
- /64/ H. Göhr, Vortrag zum Bunsenkolloquium in Erlangen (1983).
- /65/ E. Lange, H. Göhr, Thermodynamische Elektrochemie Hüttig Verlag, Heidelberg (1962) 302.
- /66/ H.E. Bartlett, K.E. Johnson, Can. J. Chem. 44(1966)2119.
- /67/ K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag (1961) Berlin.
- /68/ D.H. Kerridge, Pure Appl. Chem 41 (1975) 355.

LEBENS LAUF

John K.S. Azuma

29.9.1949	in Dzolo Gbogame (Ghana) geboren Eltern: Simon Kwasi Azuma Angelica Klufe Ahiaku
1954-1963	Volksschule in Dzolo Gbogame
1963-1970	Bishop Herman Secondary School in Kpandu
1970	Beginn des Chemiestudiums an der "University of Science and Technology", Kumasi
1974	"Bachelor of Science (B.Sc.) Abschlußprüfung
1974-1975	Lehrer, Mawuli Secondary School, Ho
1975-1977	wissenschaftlicher Angestellter bei "Building and Road Research Institute", Kumasi
1977-1979	Chemiestudium, Universität J.E. Purkyne, Brunn, CSSR
1978	"Master of Science (M.Sc.)" Abschluß Staats-examen
1979	"Rerum Naturalium Doctor (RNDr.) Rigorous Examination"
1980	Beginn der vorliegenden Arbeit

